



**Les neiges et glaces de haute altitude des Alpes :
archives de l'histoire de la pollution atmosphérique en
métaux lourds en Europe au cours des deux derniers
siècles : [thèse soutenue sur un ensemble de travaux]**

Katia van de Velde

► **To cite this version:**

Katia van de Velde. Les neiges et glaces de haute altitude des Alpes : archives de l'histoire de la pollution atmosphérique en métaux lourds en Europe au cours des deux derniers siècles : [thèse soutenue sur un ensemble de travaux]. Environnement et Société. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 1999. Français. NNT : . tel-00761379

HAL Id: tel-00761379

<https://theses.hal.science/tel-00761379>

Submitted on 5 Dec 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

TS 99/GRE1/0066 TD

double

880



DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



LABORATOIRE DE GLACIOLOGIE ET GEOPHYSIQUE DE L'ENVIRONNEMENT

Associé à l'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENoble I



LES NEIGES ET GLACES DE HAUTE ALTITUDE DES ALPES ARCHIVES DE L'HISTOIRE DE LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE EN METAUX LOURDS EN EUROPE AU COURS DES DEUX DERNIERS SIECLES

Katja VAN DE VELDE

Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I
(Arrêtés ministériels du 5 Juillet 1984 et 30 mars 1992)

Spécialité : Climat et physico-chimie de l'atmosphère

Date de la soutenance : 6 avril 1999

Composition du jury :

| | | |
|----|-----------------|--------------------|
| M. | Freddy ADAMS | Rapporteur |
| M. | Claude BOUTRON | Directeur de thèse |
| M. | Laurent CHARLET | Président |
| M. | Denis SAVANNE | Examineur |
| M | William SHOTYK | Rapporteur |
| M. | Alain VERON | Examineur |



Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement - CNRS
Tél (33) 04.76.82.42.00 - Fax (33) 04.76.82.42.01
54, Rue Molière - BP 96 - 38402 Saint Martin d'Hères Cedex France

TS 99/GRÉ1/0066
DOUBLE

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



LABORATOIRE DE GLACIOLOGIE ET GEOPHYSIQUE DE L'ENVIRONNEMENT

Associé à l'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I



LES NEIGES ET GLACES DE HAUTE ALTITUDE DES ALPES ARCHIVES DE L'HISTOIRE DE LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE EN METAUX LOURDS EN EUROPE AU COURS DES DEUX DERNIERS SIECLES

Katja VAN DE VELDE

Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I
(Arrêtés ministériels du 5 Juillet 1984 et 30 mars 1992)

Spécialité : Climat et physico-chimie de l'atmosphère

Date de la soutenance : 6 avril 1999

Composition du jury :

| | | |
|----|-----------------|--------------------|
| M. | Freddy ADAMS | Rapporteur |
| M. | Claude BOUTRON | Directeur de thèse |
| M. | Laurent CHARLET | Président |
| M. | Denis SAVANNE | Examineur |
| M. | William SHOTYK | Rapporteur |
| M. | Alain VERON | Examineur |



Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement - CNRS
Tél (33) 04.76.82.42.00 - Fax (33) 04.76.82.42.01
54, Rue Molière - BP 96 - 38402 Saint Martin d'Hères Cedex France

10204102

Avant propos

L'organisation de ce manuscrit est assez peu conventionnelle. Il se divise en dix chapitres (plus deux annexes) dont 7 correspondent à des articles publiés ou soumis. Il nous a paru souhaitable de privilégier une large communication par le biais de publications dans des journaux à referee plutôt que de rédiger un mémoire de thèse "classique".

Dans un esprit de d'amélioration de la clarté de ce travail, nous avons présenté dans une grande introduction (chapitres un et deux) la problématique et les méthodes utilisées dans ce travail. Suivent les chapitres structurés autour des articles. Chaque article est encadré par un texte en français résumant les objectifs, le contexte puis les résultats les plus significatifs. Il n'a pas été possible d'éviter certaines redondances, notamment dans la description du site, des échantillons, du matériel et des méthodes.

Pour ce travail nous disposons de carottes provenant de deux glaciers alpins. Les publications et la quasi totalité du travail d'interprétation ont portées sur la carotte du Dôme du Goûter (massif de Mont Blanc). Pour des raisons de temps, il n'a pas encore été possible d'exploiter les données obtenues pour le Colle Gnifetti, elles sont donc simplement présentées dans la thèse, sans interprétations.

Je remercie M. Claude Boutron pour m'avoir accueillie dans l'équipe "métaux lourds", ainsi que Christophe Ferrari pour son aide au cours de la rédaction de ce manuscrit.

Je remercie également Tania Bellomi et Audrey Veyseyre pour leur aide en salle blanche et pour avoir supporté le froid pendant les très nombreuses décontaminations.

Ce travail n'aurait pas été possible sans diverses collaborations très appréciées avec diverses équipes en Italie (Département des Sciences de l'Environnement, Université de Venise), en Russie (Institut de spectroscopie, Troitzk, région de Moscou), en Australie (Département de physique appliquée, Université de Curtin à Perth) et en Belgique (Département de chimie, Université d'Anvers). Il m'est particulièrement agréable de remercier : Freddy Adams, Carlo Barbante, Tania Bellomi, Michael Bolshov, Giulio Cozzi, Monika Heisterkamp, Chi Ly, Kevin Rosman et Sergey Rudnev pour leur aide et leur accueil.

Je remercie enfin Messieurs Freddy Adams, Laurent Charlet, Denis Savanne, Bill Shotyk et Alain Véron d'avoir bien voulu participer au jury et consacrer une partie de leur temps à la lecture de ce long manuscrit.

Table des matières

Avant Propos

| | |
|---|-----------|
| Table des matières | 1 |
| Liste des figures | 5 |
| Liste des tableaux | 7 |
| 1. Introduction | 8 |
| 1.1. Les métaux dans l'environnement | 9 |
| 1.2. Sources et toxicité des différents métaux | 10 |
| 1.3. Les émissions atmosphériques de métaux traces, comportements et devenirs dans l'environnement | 15 |
| 1.4. Transport et dépôt des métaux-traces | 19 |
| 1.5. Les archives du dépôt des métaux-traces | 20 |
| 1.6. Les glaciers alpins | 24 |
| 1.7. Objectifs de l'étude | 26 |
| 2. Carottage, préparation et analyse de la carotte du Dôme du Gôûter | 28 |
| 2.1. Le carottage | 29 |
| 2.1.1. <i>Le site de carottage</i> | 29 |
| 2.1.2. <i>Le carottage</i> | 30 |
| 2.1.3. <i>Datation de la carotte</i> | 31 |
| 2.2. Préparation des échantillons | 31 |
| 2.2.1. <i>Décontamination des sections de carotte</i> | 31 |
| 2.2.2. <i>Préparation des échantillons en salle blanche</i> | 33 |
| 2.3. Techniques analytiques | 35 |
| 2.3.1. <i>GFAAS</i> | 35 |
| 2.3.2. <i>DF-ICP-MS-MN</i> | 37 |
| 2.3.3. <i>TIMS</i> | 42 |

| | |
|---|------------|
| 2.3.4. LEAFS-ETA | 44 |
| 2.3.5. GC-MIP-AES | 47 |
| 3. Mise en évidence de variations saisonnières (plomb, zinc, cadmium, cuivre, bismuth, manganèse et aluminium) | 51 |
| 3.1. Introduction | 52 |
| 3.2. Résumé | 52 |
| 3.3. Seasonal variations in the occurrence of heavy metals in the 1960s Alpine ice : sources versus meteorological factors | 53 |
| 3.4. Principaux résultats | 67 |
| 4. Variations à long terme pour le cadmium, cuivre, zinc, manganèse et aluminium | 69 |
| 4.1. Introduction | 70 |
| 4.2. Résumé | 70 |
| 4.3. A two hundred years record of atmospheric cadmium, copper, zinc, manganese and aluminium concentrations in high altitude ice from the French-Italian Alps | 71 |
| 4.4. Principaux résultats | 83 |
| 4.5. Colle Gnifetti (Mont Rose) | 84 |
| 5. Une étude détaillée pour le plomb | 88 |
| 5.1. Introduction | 89 |
| 5.2. Résumés | 91 |
| 5.3. A two century record of lead isotopes in high altitude snow and ice | 91 |
| 5.4. Principaux résultats (isotopes) | 117 |
| 5.5. Present century record of organo lead pollution in high altitude alpine snow | 118 |
| 5.6. Principaux résultats (organo plomb) | 137 |
| 5.7. Colle Gnifetti (Mont Rose) | 138 |

| | |
|--|------------|
| 6. Variations à long terme pour le chrome, cobalt, molybdène et antimoine | 141 |
| 6.1. Introduction | 142 |
| 6.2. Résumé | 142 |
| 6.3. A two hundred year record of atmospheric Cobalt, Chromium, Molybdenum and Antimony in high altitude firn and ice | 143 |
| 6.4. Principaux résultats | 174 |
| 6.5. Colle Gnifetti (Mont Rose) | 175 |
| 7. Variations à long terme pour l'argent, or, platine, palladium et rhodium | 178 |
| 7.1. Introduction | 179 |
| 7.2. Résumé | 179 |
| 7.3. Changes in the occurrence of silver, gold, platinum, palladium and rhodium in alpine ice and snow since the eighteenth century | 180 |
| 7.4. Principaux résultats | 205 |
| 7.5. Colle Gnifetti (Mont Rose) | 206 |
| 8. Un cas particulier : l'uranium | 210 |
| 8.1. Introduction | 211 |
| 8.2. Uranium in Alpine snow and ice | 211 |
| 8.3. Principaux résultats | 216 |
| 8.4. Colle Gnifetti (Mont Rose) | 217 |
| 9. Le bismuth | 219 |
| 9.1. Introduction | 220 |
| 9.2. Variations à long terme | 220 |
| 9.3. Sources naturelles et anthropiques du bismuth | 222 |
| 10. Conclusions et perspectives d'avenir | 224 |
| Références | 229 |
| Annexes | 246 |

| | |
|--|-----|
| Annexe 1 : Données obtenues pour le Dôme du Goûter ----- | 247 |
| Annexe 2 : Inter Comparaisons entre les différents laboratoires pour Pb, Zn, Cu et Cd ----- | 257 |
| Annexe 3 : Données obtenues pour le Colle Gnifetti ----- | 268 |

Liste des figures

(Cette liste ne comprend pas les figures incluses dans les différents articles).

| | |
|--|-----|
| Figure 2.1 : Position géographique du site de carottage..... | 29 |
| Figure 2.2 : Schéma du dispositif de la spectrométrie d'absorption atomique | 35 |
| Figure 2.3 : Exemple d'une courbe d'étalonnage obtenue par GFAAS..... | 36 |
| Figure 2.4a : Trajet de l'échantillon dans la partie ICP..... | 38 |
| Figure 2.4b : Trajet du faisceau dans la partie analytique..... | 38 |
| Figure 2.5 : Vue en coupe de la torche..... | 39 |
| Figure 2.6 : Vue en coupe de l'interface-disposition des cônes | 40 |
| Figure 2.7 : Vue en coupe de l'analyseur | 40 |
| Figure 2.8 : Le secteur magnétique..... | 41 |
| Figure 2.9 : L'analyseur électrostatique | 42 |
| Figure 2.10 : Schéma du VG354 | 43 |
| Figure 2.11 : Schéma du LAFAS-1 (LEAFS-ETA)..... | 45 |
| Figure 2.12 : Schéma du GC-MIP-AES | 47 |
| Figure 2.13 : Schéma du système de l'injecteur utilisé..... | 48 |
| Figure 2.14 : Schéma du plasma et du spectromètre | 49 |
| Figure 2.15 : Chromatogramme typique pour un échantillon de neige du Mont Blanc..... | 50 |
| Figure 4.1 : Variations des concentrations de Cd, Cu et Zn mesurées dans les neiges et glaces du Colle Gnifetti..... | 85 |
| Figure 5.1 : Compositions isotopiques des gisements d'importance mondiale exploités en 1996..... | 89 |
| Figure 5.2 : Variations de la concentration de Pb dans les neiges et glaces du Colle Gnifetti..... | 139 |
| Figure 6.1 : Variations des concentrations de Co, Cr, Mo et Sb dans les neiges et glaces du Colle Gnifetti..... | 176 |
| Figure 7.1 : Variations des concentrations de Ag, Au, Pt, Pd et Rh dans les neiges et glaces du Colle Gnifetti..... | 208 |
| Figure 8.1 : Variations de la concentration de U dans les neiges et glaces du Colle Gnifetti..... | 217 |
| Figure 9.1 : Variations des concentrations de Bi dans les neiges et glaces du Mont Blanc..... | 220 |
| Figure 9.2 : Variations des concentrations de Bi dans les neiges et les glaces du Colle Gnifetti..... | 221 |

Figure 9.3 : Evolution de la production minière mondiale de Bi223

Liste des tableaux

(Cette liste ne comprend pas les tableaux inclus dans les différents articles).

| | |
|---|-----|
| Tableau 1.1 : Estimation des émissions mondiales annuelles naturelles et anthropiques pour différents métaux étudiés dans ce travail..... | 15 |
| Tableau 1.2 : Estimation des émissions annuelles anthropiques mondiales et Européennes pour différents métaux étudiés dans ce travail. | 16 |
| Tableau 1.3 : Perturbation du cycle géochimique de divers métaux..... | 18 |
| Tableau 1.4 : Caractéristiques des deux sites de carottage..... | 25 |
| Tableau 2.1 : Paramètres de réglage pour la mesure de Pb par GFAAS..... | 36 |
| Tableau 2.2 : Paramètres de réglage pour l'atomisation du Bi par LEAFS-ETA | 46 |
| Tableau 3.1 : Rapport des concentrations été/hiver dans la glace des années 1960 au Mont Blanc | 67 |
| Tableau 3.2 : Sources naturelles et anthropiques et leur importance relative pour les années 1960 pour le Pb, Zn, Cd, Cu, Bi et Mn | 68 |
| Tableau 4.1 : Evolution des concentrations de Al, Cd, Cu, Mn et Zn au Dôme du Goûter | 83 |
| Tableau 4.2a : Concentrations moyennes mesurées dans des neiges et glaces au Colle Gnifetti pour différentes périodes | 86 |
| Tableau 4.2b : Facteurs d'augmentation et de diminution des concentrations dans des neiges et glaces au Colle Gnifetti | 86 |
| Tableau 4.3 : Comparaison des concentrations moyennes, minimales et maximales pour Cd, Cu et Zn au Mont Blanc et au Colle Gnifetti | 87 |
| Tableau 5.1 : Concentrations moyennes du plomb pour différentes périodes dans les neiges et glaces du Colle Gnifetti. | 139 |
| Tableau 5.2 : Comparaison des concentrations moyennes, minimales et maximales pour Pb au Mont Blanc et au Colle Gnifetti..... | 140 |
| Tableau 6.1 : Comparaison des concentrations moyennes, minimales et maximales pour Cr, Co, Mo et Sb au Mont Blanc et au Colle Gnifetti...177 | |
| Tableau 7.1 : Concentrations moyennes pour Ag, Au, Pd, Pt et Rh pour différentes périodes au Colle Gnifetti..... | 208 |
| Tableau 7.2 : Comparaison des concentrations moyennes, minimales et maximales pour Ag, Au, Pd, Pt et Rh au Mont Blanc et au Colle Gnifetti | 209 |
| Tableau 8.1 : Concentrations moyennes pour U pour différentes périodes au Colle Gnifetti..... | 217 |
| Tableau 8.2 : Comparaison des concentrations moyennes, minimales et maximales pour U au Mont Blanc et au Colle Gnifetti | 218 |
| Tableau 9.1 : Concentrations moyennes pour Bi pour différentes périodes au Mont Blanc | 221 |

INTRODUCTION

1.1. Les métaux dans l'environnement

Les activités humaines ont eu, depuis longtemps, une influence sur notre environnement naturel. L'augmentation de la population mondiale entraîne une utilisation croissante des sols (agriculture, élevage, urbanisation), et la quasi-totalité des activités humaines injecte des métaux dans les différents compartiments de l'environnement (océans, biosphère, atmosphère, ...).

La pollution atmosphérique est considérée comme l'effet du développement technologique et industriel. Elle a débutée avec la domestication du feu (Nriagu, 1996). La combustion du bois émet en effet des métaux dans l'atmosphère tels que l'arsenic, le cadmium, le cuivre, le nickel, le plomb et le zinc (Pacyna, 1986). La découverte de la métallurgie puis son développement rapide, a généré une pollution régionale, mais également globale. Les premières traces d'une pollution atmosphérique globale pour le cuivre et le plomb datent de l'époque Romaine (Hong et al, 1994 ; 1996a). Le minerai était traité dans des fours à ciel ouvert, et des quantités très importantes de métaux étaient ainsi émises dans l'atmosphère. La Révolution Industrielle a engendré un accroissement considérable de l'utilisation des métaux, entraînant parallèlement une forte croissance de leurs émissions. Dès cette période, on peut considérer que les activités humaines sont les processus dominants affectant le cycle biogéochimique de plusieurs métaux-traces. Pour nombre d'entre eux, les émissions anthropiques dépassent largement les émissions naturelles (Nriagu, 1979, 1990).

Un certain nombre de ces métaux présentent des problèmes de toxicité pour l'homme et son environnement. C'est par exemple le cas du Pb, métal qui avait déjà attiré l'attention dès l'époque Romaine. C'est probablement la raison pour laquelle les activités minières furent interdites en Italie et près de certaines grandes villes sous l'Empire Romain (Nriagu, 1983).

De nombreuses études ont été faites afin d'estimer l'importance des émissions anthropiques par rapport aux émissions naturelles (Nriagu, 1979, 1990 ; Pacyna, 1988). Mais il est très difficile de procéder à ce genre d'estimations. Afin d'évaluer correctement les émissions anthropiques, il faut connaître de façon précise la production industrielle, les différentes technologies utilisées, la teneur en métaux lourds de différentes matières premières et l'efficacité des installations de contrôle de pollution. Tous ces paramètres peuvent varier de façon importante. Ainsi les concentrations des métaux dans les différentes sortes de charbon varient facilement d'un ordre de grandeur, le type de processus industriel employé induit des variations conséquentes des émissions. Par exemple, selon le type de fourneaux utilisés dans une aciérie les émissions de métaux traces varient de 3.9 à 10.4 g/t pour des fourneaux de type arc électrique, à 0.05-0.1 g/t pour des fourneaux de type foyer ouvert. On retrouve des incertitudes encore plus importantes dans les estimations des émissions naturelles du fait de la

variabilité temporelle et spatiale importante des différentes sources naturelles (volcanisme, phénomènes d'érosion, océans, ...) (Nriagu, 1989). Ainsi les estimations des émissions volcaniques annuelles pour le cobalt varient de 20 à 1900 tonnes par an, soit deux ordres de grandeur de différence.

1.2. Sources et toxicité des différents métaux

Pour chacun des métaux étudiés dans ce travail, nous passons maintenant en revue :

- les sources naturelles et anthropiques
- la toxicologie
- l'intérêt en général dans cette étude

(les éléments sont pris dans l'ordre alphabétique).

Aluminium (Al)

Sa source naturelle principale est de l'érosion de la croûte terrestre. Les autres contributions naturelles (émissions volcaniques, océans etc.) sont négligeables. Les émissions anthropiques sont mal connues, mais il ne fait aucun doute qu'elles sont globalement très inférieures aux émissions naturelles. Ces émissions anthropiques se font par ailleurs sous forme de particules de grande taille qui se déposent très près des sources (en effet ces poussières consistent essentiellement en des oxyde d'aluminium (Al_2O_3) et des fluorures d'aluminium (AlF_3/Na_3AlF_6), E. Nordheim, communication personnelle). L'aluminium est donc considéré dans ce travail comme étant d'origine naturelle et utilisée comme traceur des émissions crustales. Le métal sous sa forme ionique se révèle être très toxique (Savory and Wills, 1991)

Antimoine (Sb)

Sb est un élément-trace toxique assez répandu, associé en général à l'arsenic et au soufre. Les propriétés toxiques de Sb sont d'ailleurs semblables à celles de l'arsenic (Fowler et Goering, 1991). Les fonderies, l'incinération des déchets urbains et la combustion du charbon et du pétrole émettent des quantités importantes de Sb dans l'atmosphère (Pacyna, 1984). Les émissions naturelles sont très inférieures aux émissions anthropiques et proviennent essentiellement de l'érosion de la croûte terrestre et des volcans (Nriagu, 1989).

Argent (Ag)

Ag est un métal noble très ductile et bon conducteur, il est donc beaucoup utilisé dans des applications industrielles et médicales. Jusqu'à présent cet élément ne pose pas de problèmes importants dans l'environnement, même si les concentrations d'Ag dans les écosystèmes ont certainement de nos jours une large composante anthropique. Dans l'eau cependant, c'est un élément perturbant puisqu'il est toxique pour les organismes aquatiques (surtout sous sa forme $AgNO_3$). Il n'existe pas dans la littérature de données concernant les émissions naturelles et anthropiques. Dans la croûte, Ag se trouve essentiellement sous la forme Ag_2S (argentite), $AgCl$ (cerargérite) et Ag_3As (l'arsénide d'argent). Il se présente souvent sous forme d'impureté dans le minerai de zinc, de cuivre ou de plomb ou alors en combinaison avec des sulfures de cuivre, d'arsenic ou d'antimoine (Petering et McClain, 1991). Ainsi même si Ag n'est présent qu'en faibles quantités dans l'environnement on le retrouve dans tous les compartiments environnementaux comme dans la chaîne alimentaire. La croûte terrestre est vraisemblablement la source naturelle principale, alors que pour les émissions anthropiques les activités minières mais surtout la métallurgie et l'incinération des déchets sont les sources principales (Institut de l'argent).

Bismuth (Bi)

C'est un élément relativement rare qui se trouve en très faible quantité dans l'environnement. Les sources atmosphériques de ce métal sont encore mal connues. Les composés du bismuth ont des applications très diverses et sa production augmente d'année en année. Il apparaît que les émissions anthropiques ne sont plus du tout négligeables comparées aux émissions naturelles (Ferrari et al., 1999). On estime que l'activité volcanique constitue la source naturelle essentielle pour ce métal et le bismuth a d'ailleurs été utilisé comme traceur des éruptions volcaniques (Hong et al., 1996b). Selon des études publiées par l'Institut du bismuth, ce métal n'est ni toxique ni cancérigène.

Cadmium (Cd)

Les émissions anthropiques de cet élément sont largement supérieures aux émissions naturelles, même si depuis les années 70 les industriels se sont appliqués à réduire de façon importante les rejets atmosphériques. Son utilisation est assez récente puisqu'il a été découvert seulement en 1870 et sa production n'a démarré qu'en 1959 (Friberg et al., 1985 et 1986, Nomiyama, 1986, Stoeppler, 1991). Ses sources principales sont l'industrie métallurgique et l'incinération des déchets tandis que l'activité volcanique serait sa première source naturelle. Cd est associé au zinc et sa production dépend donc de celle du zinc. Les émissions et concentrations

atmosphériques de Cd sont très surveillées puisque cet élément est toxique à très faible dose pour l'homme et son environnement.

Chrome (Cr)

On trouve cet élément dans de nombreux minéraux, il est donc largement répandu dans la croûte terrestre. Il est essentiel à la vie mais se révèle toxique à haute dose. C'est sous sa forme hexavalente que ce métal est le plus toxique pour l'environnement. Les effets sur les écosystèmes entraînent une diminution de la croissance des végétaux, des inflammations dermiques et à long terme le cancer du poumon (Gauglhofer, 1991). Sa source naturelle principale est l'érosion de la croûte terrestre, alors que les aciéries constituent la source anthropique essentielle. Là aussi il apparaît que les émissions naturelles sont maintenant dominées par les émissions anthropiques.

Cobalt (Co)

Co est un composant de la vitamine B12, il est donc un élément essentiel pour la vie. Par contre, à haute dose ce métal est toxique et cancérigène. C'est un élément relativement rare et il est généralement associé à l'arsenic dans la croûte terrestre (Schrauzer, 1991). La production de Co est un sous-produit de la production du cuivre/nickel. Les émissions naturelles de Co proviennent essentiellement de la croûte terrestre, mais à l'heure actuelle les émissions anthropiques sont supérieures aux émissions naturelles. Les sources anthropiques principales sont la métallurgie mais surtout la combustion du pétrole.

Cuivre (Cu)

Cu est un élément omniprésent dans l'environnement, il est aisément complexé et intervient dans de nombreuses réactions métaboliques (Scheinberg, 1991). Ses sources naturelles principales sont l'érosion de la croûte terrestre et les émissions volcaniques. En ce qui concerne les émissions anthropiques, elles proviennent essentiellement des activités métallurgiques (Pacyna, 1984). Cet élément est essentiel à la vie, mais un excès de Cu dans l'environnement peut se révéler dangereux.

Manganèse (Mn)

Mn est un métal omniprésent dans l'environnement (0.1% de la croûte terrestre en moyenne) et peu toxique sous sa forme inorganique. Il joue un rôle important dans les eaux de surface (interactions avec les organismes aquatiques) et est un élément essentiel pour la vie sous toutes ses formes (Schiele, 1991). Par contre à fortes concentrations ce métal peut provoquer

chez l'homme des troubles neurologiques graves, et devient également toxique pour les animaux et les plantes. Les émissions anthropiques sont importantes comparées aux émissions naturelles et proviennent essentiellement de la production d'acier et de fer, des activités minières et des fonderies. Jusqu'à 50% du manganèse atmosphérique peut être anthropique (Véron et al., 1992). L'érosion de la croûte terrestre reste une source importante pour le manganèse atmosphérique (Veysseyre et al., 1998).

Molybdène (Mo)

Cet élément joue un rôle complexe dans nos écosystèmes, c'est un cofacteur des enzymes essentiels pour les plantes, les animaux et l'homme. Il est donc omni présent dans notre environnement. Par contre là aussi, à haute dose le Mo se révèle cancérigène (Davis, 1991). La source principale d'émissions naturelles est l'érosion de la croûte terrestre (Nriagu, 1989). La source principale des émissions anthropiques est la combustion de pétrole (Nriagu et Pacyna, 1988). Même si les émissions anthropiques de Mo diminuent, elles restent toujours supérieures aux émissions naturelles.

Or (Au)

Au est un métal noble répandu dans notre environnement à très faible concentration, à la fois dans la croûte terrestre et dans la biomasse. Les émissions anthropiques de ce métal sont très faibles et ce pour deux raisons, la première est de toute évidence une raison économique, la seconde est que Au sous sa forme élémentaire est inerte. Les concentrations que l'on trouve dans l'environnement restent donc faibles et ne posent pour l'instant aucun problème écotoxicologique. Il faut cependant noter que les émissions anthropiques, mêmes si elles sont faibles, ont augmenté considérablement les concentrations observées dans les sols et eaux (Shaw, 1991).

Platinoïdes (Platine, Pt ; Palladium, Pd ; Rhodium, Rh)

Ces dernières années l'intérêt pour les platinoïdes s'est accru car ils sont de plus en plus utilisés dans la fabrication des pots catalytiques (Heck and Farrauto, 1995). Ils se trouvent à de très faibles quantités dans l'environnement comparé à d'autres métaux. Peu de données sont disponibles sur leur toxicité, si ce n'est que l'inhalation ou le contact avec les aérosols de certains composés peut provoquer des allergies et des problèmes respiratoires (Rosner and Merget, 1990). De même les effets de ces métaux sur l'environnement sont encore peu connus. Il n'y a, à notre connaissance, aucune estimation des émissions naturelles ou anthropiques. A priori la source naturelle pour ces métaux serait l'érosion de la croûte terrestre, alors que les sources anthropiques seraient les activités minières et l'utilisation

industrielle de ces métaux en tant que catalyseurs (Johnson Matthey, 1987-1998; Renner and Schmuckler, 1991).

Plomb (Pb)

Les concentrations naturelles du Pb sont assez faibles, mais à l'heure actuelle la pollution en Pb de tous les écosystèmes est très importante (Patterson, 1980). Ce métal est connu et utilisé de longue date par l'homme, et c'est surtout au cours des cinquante dernières années que la production de Pb s'est accrue. Ses sources atmosphériques principales sont l'automobile et la métallurgie pour les sources anthropiques puis l'érosion et l'activité volcanique pour les sources naturelles. Les émissions anthropiques représentaient plus de 95% des émissions totales ces dernières décennies, mais heureusement les mesures de réduction d'émissions et l'utilisation de l'essence non plombée ont diminué fortement les émissions de Pb (depuis le début des années 1980 généralement en Europe) (Nriagu, 1990). Ce métal est extrêmement toxique (saturnisme) et de plus les composés du Pb introduit dans l'environnement ne se décomposent pas et sont ainsi bio accumulés par les organismes vivants (Ewers and Schlipkötter, 1991).

Uranium (U)

L'uranium est un constituant important des couches supérieures de la croûte terrestre. Il existe seulement en tant qu'isotope radioactif et est donc instable. Ces isotopes radioactifs subissent une longue série de désintégrations pour terminer en tant qu'isotope stable du Plomb. La radio-toxicité de cet élément et de ses sous-produits est très importante et peut constituer un risque environnemental très important (Burkart, 1991). Les émissions atmosphériques naturelles proviennent essentiellement de la croûte terrestre. Il est probable que les activités minières sont une source d'émissions anthropiques importantes, et l'explosion d'armes nucléaires à base d'uranium peut être une autre source ponctuelle mais non négligeable (Koide et al., 1982).

Zinc (Zn)

Le Zn a été utilisé depuis le quatrième siècle A.D. pour la production de laiton, et il n'a été identifié en tant qu'élément qu'au début du seizième siècle en Europe. De nos jours le Zn est produit dans les mêmes quantités que le cuivre ou le plomb. C'est un élément-trace essentiel pour tous les organismes vivants, mais à haute dose ce métal devient lui aussi toxique dans l'environnement. L'érosion de la croûte terrestre est la source dominante des émissions naturelles, suivie par l'activité volcanique et les incendies de forêts. L'industrie métallurgique est responsable pour la plus grande partie des émissions anthropiques, et depuis longtemps les émissions

anthropiques dominant nettement les émissions naturelles (Ohnesorge and Wilhelm, 1991).

Le tableau ci-dessous donne un récapitulatif des émissions atmosphériques mondiales pour 1983 (Nriagu et Pacyna, 1988 et Nriagu, 1989) pour certains métaux étudiés dans ce travail. Les chiffres sont exprimés par an, entre parenthèses pour les estimations naturelles, nous avons l'éventail des estimations et dessus la valeur médiane. Pour les émissions anthropiques nous avons seulement l'éventail des estimations.

| | Cd | Co | Cr | Cu | Mn | Mo | Pb | Sb | Zn |
|--|-----------------------|---------------------|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------|-------------------------|-----------------------|------------------------|
| Naturelles (10³ tonnes/an) | | | | | | | | | |
| Poussières | 0.21 (0.01-0.4) | 4.1 (0.6-7.5) | 27 (3.6-50) | 8 (0.9-15) | 221 (42-400) | 1.3 (0.12-2.5) | 3.9 (0.3-7.5) | 0.78 (0.06-1.5) | 19 (3.0-35) |
| Aérosols marins | 0.06 (0-0.11) | 0.07 (0-0.14) | 0.07 (0.03-1.4) | 3.6 (0.23-6.9) | 0.86 (0.02-1.7) | 0.22 (0.01-0.4) | 1.4 (0.02-2.8) | 0.56 (0-1.1) | 0.44 (0.02-0.9) |
| Volcans | 0.82 (0.14-1.5) | 0.96 (0.02-1.9) | 15 (0.8-29) | 9.4 (0.9-18) | 42 (4.2-80) | 0.4 (0.04-0.7) | 3.3 (0.54-6) | 0.7 (0.01-1.4) | 9.6 (0.3-19) |
| Feux de forêts | 0.11 (0-0.22) | 0.31 (0.02-0.6) | 0.09 (0-0.18) | 3.8 (0.1-7.5) | 23 (1.2-45) | 0.57 (0.04-1.1) | 1.9 (0.06-3.8) | 0.22 (0-0.45) | 7.6 (0.3-15) |
| Biogénique | | | | | | | | | |
| Continental | 0.19 (0-0.9) | 0.58 (0.05-1.1) | 1 (0-2) | 2.9 (0.1-5.6) | 28.3 (4-52.5) | 0.46 (0.04-0.9) | 1.5 (0.03-2.9) | 0.24 (0-1.2) | 5.1 (0.3-10) |
| Marin | 0.05 (0-0.1) | 0.08 (0-0.15) | 0.06 (0-0.12) | 0.39 (0.02-0.7) | 1.5 (0.08-3) | 0.08 (0-0.15) | 0.12 (0.01-0.4) | 0.05 (0-0.1) | 3 (0.04-6) |
| TOTAL NATUREL | 1.3 (0.15-2.6) | 6.1 (0.7-11) | 44 (4.5-83) | 28 (2.3-54) | 317 (52-582) | 3 (0.14-5.8) | 12 (0.97-23) | 2.4 (0.07-4.7) | 45 (4-86) |
| TOTAL NATUREL EN TONNES/AN | 1300 | 6100 | 44000 | 28000 | 317000 | 3000 | 12000 | 2400 | 45000 |
| Anthropiques | | | | | | | | | |
| Combustion du charbon | 176-882 | | 2920-19630 | 2320-8050 | 2565-18860 | 628-4800 | 1765-14550 | 353-2250 | 2570-1960 |
| Combustion du pétrole | 41-246 | | 445-2370 | 527-3390 | 416-2370 | 165-943 | 948-3890 | - | 532-3786 |
| Métallurgie:(non ferreux) | | | | | | | | | |
| Mines | 0.6-3 | | - | 160-800 | 415-830 | - | 1700-3400 | 18-176 | 310-620 |
| Production Pb | 39-195 | | - | 234-312 | - | - | 11700-31200 | 195-390 | 195-468 |
| Production Cu-Ni | 1700-3400 | | - | 14450-30600 | 850-4250 | - | 11050-22100 | 425-1700 | 4250-8500 |
| Production Zn-Cd | 920-4600 | | - | 230-690 | - | - | 5520-11500 | 46-92 | 46000-82800 |
| Production secondaire | 2.3-3.6 | | - | 55-165 | 1065-28400 | - | 90-1440 | 3.8-19 | 270-1440 |
| Production acier et fer | 28-284 | | 2840-28400 | 142-2840 | - | - | 1065-14200 | 3.6-7.1 | 7100-31950 |
| Incinération des déchets | 59-1436 | | 248-1430 | 1010-2140 | 5252-11260 | - | 1640-3100 | 435-900 | 150-450 |
| Engrais phosphatés | 68-274 | | 890-1780 | 137-685 | - | - | 55-274 | - | 1370-6850 |
| Production de ciment | 8.9-534 | | - | - | - | - | 18-14240 | - | 1780-17800 |
| Combustion du bois | 60-180 | | - | 600-1200 | - | - | 1200-3000 | - | 1200-6000 |
| Sources mobiles divers | - | | - | - | - | - | 248030 | - | - |
| TOTAL ANTHROPIQUE | 3100-12040 | | 7340-53610 | 19860-50870 | 10560-65970 | 793-5740 | 288700-3900-5100 | 1480-5540 | 70250-1724-4783 |
| Valeur médiane | 7570 | | 30480 | 35370 | 38270 | 3270 | 376000 | 3510 | 193500 |
| | | | | | | | 332350 | | 131880 |

Tableau 1.1 : Estimation des émissions mondiales annuelles naturelles et anthropiques pour différents métaux étudiés dans ce travail.

Il est intéressant de comparer les estimations des émissions anthropiques mondiales avec celles données pour l'Europe par Pacyna (1984) pour 1979 pour différents métaux. Le tableau ci-dessous nous montre l'importance des émissions Européennes, comparée aux émissions mondiales.

| | Cd | Cr | Cu | Mn | Mo | Pb | Sb | Zn |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|
| Emissions mondiales | 7570 | 30480 | 35370 | 38270 | 3270 | 332350 | 3510 | 131880 |
| Emissions Européennes | 2700 | 18900 | 15500 | 17600 | 850 | 123000 | 380 | 80000 |
| Relative importance des émissions Européennes | ~ 40% | ~ 60% | ~ 45% | ~ 50% | ~ 30% | ~ 40% | ~ 10% | ~ 60% |

Tableau 1.2 : Estimation des émissions annuelles anthropiques mondiales et Européennes pour différents métaux étudiés dans ce travail

1.3. Les émissions atmosphériques de métaux traces, comportements et devenir dans l'environnement

La première approche pour évaluer l'impact des émissions atmosphériques de métaux traces sur l'environnement consiste à évaluer les quantités de métaux émis, mais cette démarche se révèle souvent insuffisante. Les mécanismes d'émission déterminent le devenir de ces éléments dans l'environnement. Par exemple, les processus à température élevée -comme les combustions et fonte des alliages émettent des métaux ayant une volatilité importante comme l'arsenic, le cadmium, le plomb et le mercure ou des oxydes ou des chlorures de métaux qui peuvent être transportés à grande distance de la source.

Mis à part le mercure, la plupart des éléments sont émis sous forme particulaire. La taille des particules est aussi variable. Par exemple les éléments tels que Al, Si, Ca, Na Mg et K sont en général présent sur des particules ayant une taille supérieure à 3 μm . Ba, Be, Cr, Sn Ni, Sr, U et V sont habituellement présents sur des particules ayant une taille intermédiaire comprise entre 1 et 5 μm . Les particules les plus fines (taille comprise entre 0.3 et 0.8 μm) correspondent aux éléments tels que As, Sb, Se, Cd, Pb et Zn (Coles et al, 1979; Milford et Davidson, 1985, Davidson et Osborn, 1986). La taille est un facteur essentiel car elle influe sur le transport, (les particules fines resteront plus longtemps dans l'atmosphère et seront donc transportées sur de plus longues distances), et sur la toxicité (les particules fines peuvent pénétrer plus facilement dans les poumons, et

celle de taille inférieure à 2.5 μm sont assimilables) (Schroeder et al., 1987, Berg, 1993).

La forme chimique de l'élément lors de l'émission est aussi un paramètre important, mais les informations dans ce domaine restent parcellaires. Une étude des émissions d'incinérateurs de déchets urbains montre qu'il existe trois types de comportement pour les métaux lourds pendant le processus de volatilisation dépendant des paramètres thermodynamiques (Fernandez et al., 1992). Les éléments ayant un point d'ébullition élevé tels que Al, Co et Mn ne sont pas volatilisés pendant la combustion. Ils constituent la matrice des cendres volantes. As, Cd, Cu, Pb, Sb et Zn sont volatilisés lors de la combustion et vont se condenser au contact des cendres. Finalement, des métaux tels que Hg restent en phase gazeuse tout au long du processus et ne se condensent pas. Ces éléments sont essentiellement émis sous forme d'oxydes ou de chlorures d'Ag, Pb, Cu, Zn,...

Le tableau 1.3 ci-après donne un aperçu de la perturbation du cycle géochimique de divers métaux (seuls sont indiqués les métaux qui seront étudiés dans notre travail). Pour de nombreux métaux que nous avons étudié le cycle bio-géochimique est perturbé à une échelle globale à l'heure actuelle, c'est le cas d'Ag, Cd, Sb, Pb et Zn. Puis surtout ce tableau nous montre que pour de nombreux métaux, on connaît peu de choses sur leur cycle bio-géochimique, par exemple le bismuth et les platinoïdes que nous avons eu l'occasion d'étudier ce travail.

| Elément | Echelle de la perturbation ⁽¹⁾ | | | Environnement concerné ⁽²⁾ | Mobilité ⁽³⁾ | Toxicité ⁽⁴⁾ | Mode de transport ⁽⁵⁾ |
|---------|---|-----------|--------|--|-------------------------|-------------------------|--|
| | globale | régionale | locale | | | | |
| Na | - | a, + | + | E, A, So | s | E | N, E |
| Al | - | (+) | + | A, Sd | - | (+) | E? |
| Cr | (+) | + | + | A, Sd, E, Eg | s, v ^(*) | E | E, N |
| Mn | - | a, + | + | A, Sd, E | r | E | A |
| Co | - | a | (+) | Sd | r | E | N? |
| Cu | (+) | + | + | A, Sd, So, E, G | v, s | E | N? |
| Zn | + | + | + | A, Sd, E, So, G | v, s | E | N |
| Mo | (+) | + | + | A, E, So, Sd | s | E | N, E |
| Pd | ? | ? | + | Sd | s | (+) | ? |
| Ag | + | + | + | A, Sd, E | (v) | (+) | ? |
| Cd | + | + | + | A, Sd, So, E, G | v, s | + | N |
| Sb | + | + | + | A, Sd | v, s | (+) | N, E, A? |
| Pt | ? | ? | + | A, Sd | s | (+) | ? |
| Au | (-) | (-) | + | Sd, A | - | + | - |
| Pb | + | + | + | A, Sd, G, E, H, So | v, a | + | N, A |
| Bi | ? | ? | + | A, So, Em | v | (+) | ? |
| Rh | ? | ? | ? | - | - | - | - |
| U | - | c | + | A, So, Eg | s | (+) | A, E |

1) + = perturbation importante; (+) = perturbation possible; (-) enrichi par rapport aux valeurs crustales, mais l'enrichissement peut ne pas provenir de sources anthropiques; ? = pas assez d'information; a = augmentation due à la mobilisation de matériel crustal.

2) E = eau de surface, A = air, So = sols, Sd = sédiments, Eg = eaux souterraines, G = carottes de glace, H = humains, Em = études d'émissions (seulement lorsque peu d'information géochimique est disponible)

3) v = volatile; s = soluble; r = soluble dans des conditions réductrices; a = mobile sous forme d'organo métal alkylé; - = non mobile.

4) + = toxique si excès, (+) = toxique mais peu de données disponibles; E = essentiel à la vie, mais toxique si excès.

5) N = nourriture; E = eau; A = air; - = exposition significative peu probable.

(*) la forme hexavalente est toxique alors que la forme trivalente est essentielle à la vie.

Tableau 1.3: Perturbation du cycle géochimique de divers métaux (source : Andrea et al., 1984)

La taille et la forme chimiques des différentes particules émises va déterminer le transport de ces dernières et donc leur devenir dans notre environnement

1.4. Transport et dépôt des métaux traces

L'atmosphère ayant une nature dynamique, les métaux peuvent être déposés très loin de leur source d'émissions. Le développement des processus à haute température tels que la combustion de pétrole ou la métallurgie a entraîné une augmentation considérable des émissions de métaux, sous forme de particules très volatiles dans l'atmosphère. Leur petite taille leur permet de s'y maintenir longtemps et d'atteindre des régions très éloignées. Ainsi l'analyse de la neige récente en Antarctique a mis en évidence une pollution en plomb, bien que ce continent soit éloigné de toute source de pollution significative (Boutron et Patterson, 1987).

Deux processus permettent d'éliminer ces éléments-traces de l'atmosphère : les dépôts humides ou secs. Les paramètres principaux qui interviennent dans les mécanismes de dépôts secs sont: la taille des particules, les conditions météorologiques et la structure de la surface de dépôt (Puxbaum, 1991). Pour le dépôt humide, les facteurs qui ont une influence sont l'importance des précipitations et la concentration du composé dans la phase liquide.

Différents auteurs ont estimé l'importance relative de ces deux processus (Galloway et al., 1982; Georgii et al., 1984; Bergvist et al., 1989; Alcamo et al., 1992). Elle varie selon l'étude (type de site, position géographique) et l'élément considéré. Mais d'une façon générale, le dépôt humide est le mécanisme de dépôt dominant pour des particules de taille inférieure à 1 µm -excepté pour quelques sites désertiques où les précipitations sont rares- alors que le dépôt sec concerne essentiellement les particules supérieures à 1 µm dans les sites retirés.

La mesure des concentrations des métaux dans les précipitations peut nous donner des indications sur la distribution spatiale de ces espèces mais aussi leur variabilité temporelle (Galloway et al, 1982; Eisenreich et al, 1986; Atteia, 1994). Compte tenu des variations importantes des concentrations en métaux dans les précipitations selon les saisons, le type et la durée de la précipitation, la direction des vents, le temps entre deux précipitations, ..., il est alors nécessaire d'établir un programme d'échantillonnage complet et ce sur une période suffisamment longue pour tenir compte du plus de paramètres possibles. Cette méthode nous permet aussi de mesurer à la fois le dépôt sec et humide.

Nous devons enfin tenir compte des problèmes liés à la contamination pendant l'échantillonnage et l'analyse (Patterson et Settle, 1976; Tramontano et al., 1987). Les concentrations sont souvent très faibles (de l'ordre du ng/g voire même du pg/g) dans les précipitations; le matériel d'échantillonnage doit être suffisamment propre et des précautions doivent être prises lors de

toutes les manipulations afin de ne pas modifier la concentration initiale dans l'échantillon.

La difficulté est de séparer les fractions naturelle et anthropique de ces espèces. Pour cela, des archives peuvent nous fournir des indications précieuses. En effet elles permettent de reconstruire les flux des différentes espèces et ainsi de mieux estimer la perturbation des cycles biogéochimiques.

1.5. Les archives du dépôt des métaux traces

Une approche pour estimer la contamination de notre environnement par les activités humaines consiste à utiliser des archives du dépôt atmosphérique des métaux traces. Mais nous devons trouver des archives dans lesquels l'enregistrement atmosphérique est resté bien préservé. C'est à dire des archives dans lesquelles les métaux ne subissent pas de transformation chimique ou physique au cours du temps qui perturberait la concentration et la spéciation de l'élément en question.

Nous allons donner ici quelques exemples d'archives avec leurs avantages et inconvénients respectifs.

Un premier type d'archives est constitué par des anneaux d'arbres (Sheppard et Funk, 1975 ; Baes et McLaughling, 1984) et par les récifs de coraux (bandes de croissance annuelle) (Shen et al. , 1987 ; Shen et Boyle, 1988) qui ont permis d'appréhender l'histoire régionale de la pollution. Le problème posé par ce genre d'archives est que les métaux ne proviennent pas uniquement d'un dépôt d'origine atmosphérique. Pour les anneaux d'arbres une partie des métaux provient de ce qui a été prélevé par les racines (Eklund, 1995), et les coraux puisent une partie des métaux-traces dans l'eau de mer (Immenhauser-Potthast, 1994). Les coraux présentent l'avantage par contre d'assimiler un signal intégré dans les eaux de surface pendant plusieurs semaines. De plus certains métaux-traces sont nécessaires à la croissance des ces organismes.

Les mousses et lichens sont également utilisés comme archives du dépôt atmosphérique. Ceux-ci reçoivent leurs nutriments uniquement de l'atmosphère. De nombreuses études dont l'objet est la connaissance des pollutions régionales ont utilisé ces mousses (voir par exemple : Steinnes, 1987, Steinnes et al. , 1992, Markert et Weckert, 1993 ; Wolterbeek et al. , 1995 ; Herpin et al. , 1996 ; Markert et al, 1996). Il est nécessaire d'étudier l'efficacité de fixation des éléments atmosphériques qui varie de façon importante d'une espèce de mousse à une autre. Pour une espèce, cette efficacité peut varier en fonction de la composition chimique des précipitations, de la proportion entre dépôts humides et dépôts secs et de la taille des particules. De plus, comme les mêmes espèces ne se retrouvent pas partout, il est difficile de faire des études sur une grande échelle spatiale. Un autre inconvénient des mousses est que leur durée de vie est

limitée, elles ne permettent donc pas d'obtenir des enregistrements sur une longue durée (de l'ordre de quelques années).

Les sédiments lacustres constituent encore un autre type d'archive (Shirata et al. , 1980). Le premier avantage est qu'il existe des lacs aussi bien dans des régions peuplées ou isolées et dans des régions froides, tempérées, tropicales, etc. Un deuxième avantage est qu'ils permettent souvent d'obtenir des enregistrements très longs. Mais là encore les dépôts peuvent provenir de différents types d'apports. Le dépôt peut être à la fois d'origine atmosphérique et terrestre (bassin versant du lac) (Monna et al. , 1999). L'interprétation des enregistrements obtenus par ces sédiments est complexe. Elle dépend de processus tels que la diagenèse (ensemble des phénomènes assurant la transformation d'un sédiment meuble en une roche cohérente), la bioturbation (perturbation du dépôt des différentes couches par des organismes biologiques) et les phénomènes de resuspension (Norton et Kahl, 1986, 1987 ; Norton et al. , 1990). L'acidification récente des eaux lacustres diminue la rétention des métaux dans les sédiments ce qui perturbe la tendance générale de l'enregistrement (Dillon et al. , 1986). Ainsi Norton et Kahl (1986) considèrent que les concentrations de Pb dans les sédiments lacustres ne reflètent pas exactement les dépôts de métaux atmosphériques. Elles seraient par contre proportionnelles au flux de dépôt atmosphérique de Pb.

Pour les sédiments marins, les dépôts atmosphériques ne constituent qu'une partie des apports de métaux-traces (Véron et al. , 1987, Patterson, 1987). Aussi les taux de sédimentation lents constituent une importante limitation pour les études en milieu marin ouvert. Dans les zones côtières, les fleuves et rivières fournissent une contribution importante (Ferrand, 1996). De plus les apports atmosphériques sont en général utilisés et transformés par la biomasse marine. Par contre ces sédiments sont souvent utiles pour comparer des datations avec notamment des archives glaciaires. En effet une comparaison permet souvent d'identifier des niveaux repères identiques (grands changements climatiques par exemples). Ces événements sont bien connus et permettent une datation absolue.

Les tourbières constituent un autre type d'archive. Leur avantage est d'être largement distribuées sur la planète. Elles représentent en effet près de 5% de la surface terrestre (Shotyk, 1995). Autre avantage : les tourbières, comme les sédiments lacustres permettent souvent d'obtenir des enregistrements longs. Par exemple l'étude d'une tourbière dans le Jura en Suisse a permis d'obtenir un profil de dépôt couvrant deux mille ans pour des métaux tels que l'arsenic, l'antimoine et de plus de quatorze mille ans pour le plomb (Shotyk et al. , 1996 ; Shotyk et al. , 1998). Des résultats intéressants pour le Cu, Zn, Cd et le Pb ont aussi été obtenus dans une tourbière en Bolivie sur près de trois cent ans (Espí et al. , 1997). Il existe plusieurs types de tourbières, mais pour l'étude de dépôt atmosphérique il est essentiel que la tourbière soit de type "ombrotrophique", c'est à dire que les constituants inorganiques de la tourbe proviennent exclusivement de l'atmosphère (Gore, 1983 ; Shotyk, 1992). Là encore, l'étude de ces tourbières est complexe car de nombreux facteurs interviennent dans le

choix d'une tourbière : la nature de la tourbière, l'histoire de sa formation, la composition chimique et surtout l'acidité des eaux qui l'alimentent (problèmes de solubilisation pour certains métaux, etc. (Shotyk et Steinmann, 1994, Shotyk, 1995).

D'autres auteurs ont également essayé d'utiliser du vin millésimé comme archives par exemple pour retracer la pollution atmosphérique en plomb dans la vallée du Rhône (Lobinski et al. , 1994 ; Rosman et al. , 1998). Ce type d'archive permet seulement de retracer la pollution locale sur des périodes courtes mais son utilisation se heurte à de nombreux problèmes liés par exemple à la fabrication et le stockage du vin (Rosman et al, 1998).

Les archives utilisées dans le présent travail sont les neiges et les glaces. Il s'agit aussi bien des neiges et glaces déposées dans les calottes glaciaires polaires du Groenland et de l'Antarctique que les neiges et glaces qui se déposent dans les zones froides de haute altitude des chaînes de montagne tempérées ou tropicales (voir par exemple Boutron et al. , 1995). Ces archives présentent de nombreux avantages. Notamment, elles peuvent souvent être datées avec une excellente précision et il y a beaucoup moins d'interactions entre les métaux et la matrice que dans de nombreux autres types d'archives. Murozumi, Chow et Patterson furent les premiers à la fin des années soixante à obtenir des données fiables sur les métaux lourds dans les neiges et glaces polaires. Ils ont montré que les concentrations en plomb dans les neiges et glaces du Groenland avaient augmenté d'un facteur 200 de 800 ans avant J.C. jusqu'au milieu des années soixante. (Murozumi, 1969). Leur travail a montré avec éclat le formidable potentiel des archives glacières pour l'étude de l'histoire de la pollution atmosphérique en métaux lourds. Mais il a aussi mis en évidence les énormes difficultés liées à ce genre d'étude.

Une première difficulté vient évidemment de l'isolement des régions polaires et des conditions climatiques extrêmes qui y règnent : ceci rend particulièrement difficile les prélèvements sur le terrain. Une autre difficulté provient de l'extrême pureté de ces neiges et glaces : les chercheurs doivent ainsi faire face à d'importants problèmes de contamination à chaque étape du processus analytique et avoir recours à des techniques analytiques extrêmement sensibles. Le travail dans des conditions de salle blanche et l'utilisation des techniques ultra propres est nécessaire.

Jusqu'à ces dernières années, l'essentiel des efforts a été consacré au Groenland et dans une moindre mesure à l'Antarctique. Ceci s'explique notamment par la mise sur pied de grands programmes internationaux qui ont permis de disposer de magnifiques séries d'échantillons, cela par exemple était le cas au Groenland où les programmes ATM, EUROCORE, GRIP et TAXI ont permis de disposer d'échantillons couvrant toutes les périodes de temps, de la chute de neige individuelle à plus de 150 000 ans. Ceci a fait que les Alpes sont quelque peu passés en arrière plan pendant de nombreuses années, les équipes de recherche ayant focalisé leur attention sur les régions polaires. Parmi les résultats essentiels obtenus au Groenland et en Antarctique on peut mentionner les points suivants :

1. Les glaces du Groenland montrent que pour certains métaux (Pb, Cu) il y avait une pollution à grande échelle de l'hémisphère Nord il y plus de 2000 ans à l'époque des civilisations Grecques et Romaines (Hong et al, 1994, 1996).
2. Les séries temporelles obtenues au Groenland pour les deux derniers siècles montrent des augmentations des concentrations différentes pour les différents métaux avec cependant un maximum au cours des années soixante, soixante-dix, suivi d'une décroissance au cours des décennies récentes (Candelone et al. , 1995).
3. L'utilisation de l'outil isotopique et les premières études de spéciation ont permis d'identifier clairement l'origine du Pb pour les différentes périodes étudiées (Rosman et al. 1993, 1997, Lobinski 1994a,b).
4. Pour Pb, un signal anthropique est visible en Antarctique démontrant ainsi que la pollution pour ce métal est réellement globale : on observe une augmentation d'un facteur 12 des concentrations en plomb depuis la période préindustrielle jusqu'aux années 1980 (Wolff et Suttie, 1994 ; Görlach et Boutron, 1992)
5. L'analyse des glaces anciennes a fourni des indications fondamentales concernant les changements naturels des concentrations de métaux dans l'atmosphère au cours des transitions glaciaire-interglaciaire aussi bien pour l'Antarctique que pour le Groenland (Boutron et Patterson, 1986; Boutron et al., 1987; 1990; 1993; Batifol et al., 1989; Vandal et al., 1993; Hong, 1996c).

En ce qui concerne les glaciers alpins, peu d'études sur les métaux ont été réalisées à ce jour et elles ne permettent pas d'établir des séries temporelles longues. Comme cela vient d'être mentionné, cela vient du fait que les équipes de recherche susceptibles de réaliser de telles études ont consacré au cours des dernières décennies l'essentiel de leur temps aux archives polaires. Par ailleurs ces études ne sont pas sans difficulté notamment en ce qui concerne le choix des sites de prélèvement. Il est en effet difficile de trouver des sites où la température est suffisamment basse pour garantir l'absence de percolation susceptible de transférer les polluants d'une couche à l'autre, avec une épaisseur de neige/glace suffisante, avec peu d'écoulement de glace (l'écoulement du glacier rend souvent l'interprétation très complexe et peut entraîner une perte importante des couches les plus anciennes, de plus la datation des échantillons devient très difficile) sans trop de crevasses rompant la continuité des profils etc., etc.

Pourtant l'obtention de séries temporelles pour les métaux lourds dans ces sites alpins est particulièrement intéressante car ils sont situés à proximité de régions peuplées avec d'importantes émissions de métaux lourds. Par ailleurs ces neiges et glaces alpines jouent par exemple un grand rôle dans la qualité des ressources en eau de populations importantes dans des régions comme la Suisse, l'Autriche, la plaine du Pô et le sud est de la France.

Boyle et al. (1994) met l'accent sur les problèmes des variations saisonnières qui pourraient masquer l'évolution à long terme. La relative forte accumulation de neige et des concentrations plus fortes dans les neiges et glaces Alpines permettent une étude détaillée des variations saisonnières pour les différents métaux.

Dans le paragraphe ci-après, nous présenterons le choix des sites d'échantillonnage pour cette étude.

1.6. Les glaciers alpins

De nombreux paramètres interviennent dans le choix d'un site d'échantillonnage sur un glacier alpin. Nous allons discuter dans ce paragraphe de tous les paramètres qui ont mené au choix des deux sites alpins d'où proviennent les carottes de glace étudiées dans ce travail.

Si on veut utiliser ces glaciers comme archives, il est tout d'abord indispensable de se placer sur un site d'altitude suffisamment élevé pour que la neige et la glace soit "froide", c'est à dire à une température fortement négative. Ceci est indispensable si on veut qu'il n'y ait pas de lessivage des impuretés d'une couche à une autre, notamment pendant les mois chauds d'été. Dans les Alpes, cela impose le choix d'un site supérieur à 4000m.

L'accumulation annuelle doit être ni trop grande (de façon à avoir une séquence temporelle assez longue) ni trop petite (pour que l'on puisse étudier les variations saisonnières des concentrations dans la couche annuelle). Il est aussi souhaitable d'avoir un site pas trop venté car le vent peut faire disparaître certaines couches et/ou emmener de la neige tombée initialement ailleurs.

La topographie du glacier est un autre élément à prendre en considération, c'est à dire la forme du socle rocheux et celle de la surface du glacier. Idéalement il faudrait qu'aussi bien le socle rocheux que la surface soient plates. Lorsque le glacier se trouve sur une forte pente, l'écoulement est plus rapide, déformant de façon importante les couches en profondeur et rendant l'interprétation du profil beaucoup plus difficile. L'épaisseur du glacier doit être importante si on veut remonter assez loin dans le temps. Il faut également ne pas avoir de crevasses susceptibles de rompre la continuité des profils verticaux.

Enfin, il est indispensable que le site ait été étudié en détail au point de vue glaciologique : détermination de la topographie du socle rocheux, par exemple par des moyens radars; implantations de champs balisés pour déterminer les champs de vitesses à la surface du glacier et la variabilité des taux d'accumulation de neige; ... Si l'on tient compte de tous ces paramètres, le nombre de sites des Alpes qui puissent convenir pour des enregistrements à long terme est extrêmement limité. C'est certainement une des raisons qui explique le petit nombre d'études faites sur ce type de carotte de glace.

Lorsqu'on passe les Alpes en revue, seulement quatre zones paraissent remplir les conditions nécessaires selon Funk (1994) :

1. *Mont Rose* (Colle Gnifetti, 4450 m; Seserjoch, 4300 m; Nordend: 4500 m)
2. *les Alpes Bernoises* (Fieschersattel, 3900 m; Aletschorn, 4000 m; Jungfrau, 4050 m)
3. *Grand Combin* (Col de Valsorey, 4200 m)
4. *Mont Blanc* (Dôme du Goûter; 4250 m; Col Major, 4450 m; Col de la Brenva, 4300 m).

Pour ce travail nous avons utilisé des sections de deux carottes de glace réalisées respectivement au Dôme du Goûter et au Colle Gnifetti.

| | Dôme du Goûter (massif du Mont Blanc) | Colle Gnifetti (massif du Mont Rose) |
|--|--|---|
| Altitude | 4250 m | 4450 m |
| Accumulation annuelle équivalent d'eau par an | environ 3 m | environ 0.3 m |
| Température moyenne | - 11°C | - 10°C |
| Longueur de la carotte | 140,5 m | 109 m |
| Méthodes de datation | - Modèle d'écoulement du glacier - Datation absolue par des couches repères: tests nucléaires atmosphériques et de Tchernobyl - Mesures préliminaires de méthane - Pb 210 | - Modèle d'écoulement du glacier - Variations saisonnières du deutérium, de nombreuses espèces chimiques - Datations absolues par des couches repères d'éruptions volcaniques, de tempêtes du Sahara, et de tests nucléaires atmosphériques - Pb 210 |
| Datation | Environ 200 ans pour la partie la plus basse de la carotte | A 70 m de profondeur la glace atteint déjà environ 250 ans |

Tableau 1.4 : Caractéristiques des deux sites de carottage

1.7. Objectifs de l'étude

L'objectif essentiel de cette étude était d'obtenir les premières séries temporelles de nombreux métaux lourds dans les neiges et glaces de haute altitude des Alpes au cours des derniers siècles. Pour ceci, nous avons mesuré une vingtaine de métaux lourds dans 24 sections de la carotte du Dôme du Goûter et 11 sections de la carotte du Colle Gnifetti. Ces métaux lourds ont été analysés par plusieurs méthodes analytiques différentes. Ces séries temporelles doivent permettre de mieux comprendre et appréhender les changements des sources tant naturelles qu'anthropiques de ces métaux à une échelle régionale, au niveau de l'Europe.

Les carottes de glaces étudiées proviennent de deux glaciers éloignés d'environ 80 km l'un de l'autre. Malgré cette proximité les sources anthropiques sont certainement différentes pour ces deux glaciers. Ainsi les précipitations dans le massif du Mont Rose sont chargées en polluants provenant essentiellement des émissions du Nord de l'Italie alors que les précipitations dans le massif du Mont blanc sont plus sensibles aux émissions françaises (Maupetit, 1994). De plus les glaciers ont des taux d'accumulation de neige (et ont donc des résolutions temporelles) très différents.

Au Dôme du Goûter le taux d'accumulation est très important (environ 3 mètres d'équivalent en eau par an) et les chutes de neige sont bien préservées (peu de perturbation par le vent). Cette carotte se prête donc bien à une étude détaillée mais elle ne donne pas accès à de la glace très ancienne.

Au Colle Gnifetti les choses se présentent différemment car l'accumulation de neige (seulement 30 centimètres en équivalent d'eau par an) y est beaucoup plus faible et certaines chutes de neiges hivernales sont soufflées par le vent. La saisonnalité n'est donc pas forcément bien préservée puisque par endroits les précipitations hivernales sont manquantes. Il y a donc aussi un risque de sous-estimation des apports. Une étude détaillée devient ainsi plus délicate, mais nous avons accès à de la glace beaucoup plus ancienne.

Un premier point était donc de mieux comprendre les paramètres qui déterminent la teneur en impuretés dans la neige déposée sur ces glaciers. Nous avons effectué cette étude uniquement dans les glaces du Dôme du Goûter car la très grande accumulation et la bonne préservation nous a permis une étude détaillée sur une année complète d'accumulation.

Nous avons ensuite étudié l'évolution générale des concentrations pour les métaux présentés précédemment. Afin de pouvoir faire une première interprétation de nos données nous avons réuni des informations sur la

production de ces métaux et les estimations d'émissions naturelles et anthropiques. Grâce à ceux-ci nous avons essayé d'évaluer l'importance de la perturbation des cycles des métaux par les rejets anthropiques. Pour certains métaux (Pb, Cd, Cu, Al, Zn, Sb) nous avons pu comparer nos données avec des études faites au Groenland ou avec d'autres types d'archives. Pour beaucoup de métaux, il n'existait pas d'études comparables et nous avons donc établi leurs première séries temporelles. Souvent même, nous n'avons pu trouver d'inventaires d'émissions.

Pour le plomb nous avons pu faire une étude plus approfondie grâce aux mesures des rapports isotopiques et des organo-métaux. Ainsi il a été possible d'identifier certaines sources d'émissions pour ce métal.

CHAPITRE 2 :
CAROTTAGE,
PREPARATION ET
ANALYSE DE LA
CAROTTE DU COL DU
DOME

2.1. Le carottage

2.1.1. Le site de carottage

La figure 2.1 montre la position géographique du site de carottage. Deux carottes ont été réalisées sur ce site en juin 1994. L'une de ces deux carottes a été partagée entre le présent programme d'études des métaux lourds et un programme d'étude de différents gaz (CH_4 , CO , ...). Une étude approfondie du site a précédé le choix du point de carottage. Pendant deux années, des mesures d'accumulation de neige et de topographie du glacier ont été effectuées afin de déterminer les vitesses verticales et l'équilibre de masse du glacier. Ces données sont nécessaires pour la datation des carottes de glace.

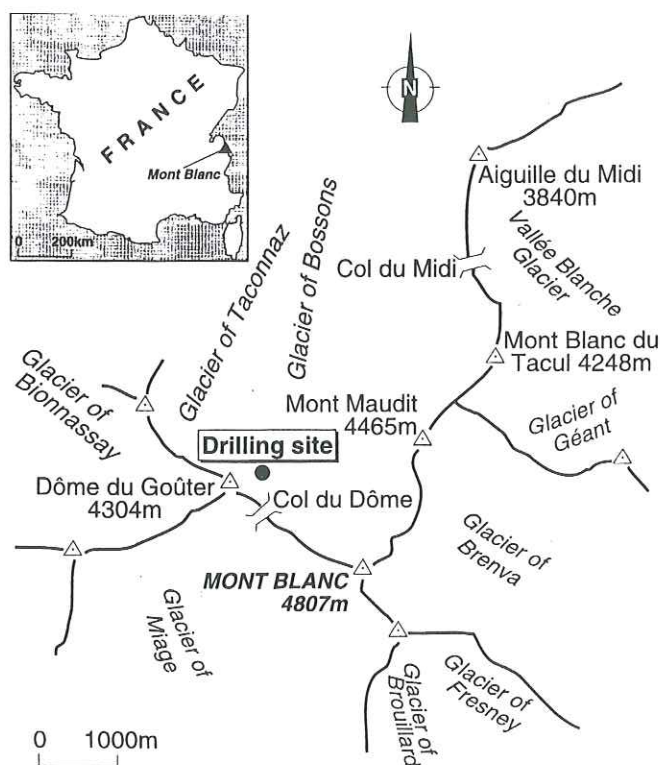


Figure 2.1: Position géographique du site de carottage

Mesures d'accumulation

Afin de mesurer à la fois l'accumulation de neige et la vitesse à la surface du glacier, 24 balises de 4 à 5 mètres ont été plantées dans la zone d'étude entre juin 1993 et juin 1995. A cette altitude (~ 4300 m) l'ablation est considérée comme négligeable et l'équilibre de masse annuel du glacier peut donc être assimilé à l'accumulation de neige. Ces mesures ont révélé

l'existence d'une très forte variabilité spatiale : sur une distance de 100 m l'accumulation peut être multipliée par un facteur deux ou trois. Autre observation importante : l'accumulation entre été et hiver varie très peu, ainsi l'équilibre de masse du glacier ne montre pas de caractéristiques saisonnières (Vincent et al., 1997).

Mesures radar

Afin de déterminer la topographie du socle rocheux sous le glacier et l'épaisseur du glacier, des mesures radar ont été effectuées en de nombreux points.

Ces mesures ont permis d'une part de choisir un site de carottage satisfaisant aux critères énumérés dans le paragraphe 1.5. et elles ont aussi fourni des renseignements importants permettant le développement d'un modèle 2D d'écoulement du glacier. L'hypothèse de base de cette modélisation est que l'épaisseur totale du glacier n'a pas connue de variations importantes depuis le début du siècle. Cette hypothèse est validée par les mesures de vitesses verticales qui montrent que le glacier est en état d'équilibre. C'est ce modèle d'écoulement qui sert de base à la datation de la carotte.

2.1.2. Le carottage

Deux carottes ont été réalisées à 30 m l'une de l'autre en juin 1994 (voir figure 2.1). Les deux carottages ont atteint le socle rocheux (respectivement à 126 et 140 m). Ils ont été effectués avec un carottier électromécanique en acier inoxydable. L'intérieur du carottier était recouvert de Téflon® (polytétrafluoroéthylène), ceci afin de limiter la contamination des carottes. Les deux carottes ont été utilisées pour des études géochimiques. Pour notre travail nous avons utilisé une partie de la carotte N°2 (140 m).

Chaque section de cette carotte a été emballée dans un double sac en polyéthylène soudée et elles ont été transportées gelées jusqu'au laboratoire à Grenoble. Les opérateurs portaient des tenues non émissives de poussières et des gants en polyéthylène lors des manipulations des sections de la carotte pour limiter au maximum les problèmes de contamination. Ils ont utilisé des gouttières spéciales en polyéthylène. Les sections sont restées stockées à ~ -20°C jusqu'à utilisation. La longueur des sections est comprise entre 30 et 100 cm environ, mais la plupart ont une longueur de ~ 60 cm. Le diamètre est de 10 cm. Pour notre travail sur les métaux lourds, nous avons disposé des carottes complètes : il n'y a pas eu de découpage préliminaire pour d'autres programmes comme c'est le cas pour les carottes polaires dans des programmes internationaux.

2.1.3. Datation de la carotte

Un modèle d'écoulement du glacier à deux dimensions développé par Gagliardini (Gagliardini, 1995) a été utilisée pour la datation de la carotte (voir section 2.1.1).

Par ailleurs, des mesures de la radioactivité ont permis d'identifier les couches datant de 1986 et de 1963. 1986 correspond à l'accident nucléaire de Tchernobyl et 1963 correspond à l'apogée des tests d'armes nucléaires dans l'atmosphère (ces tests ont ensuite été interdits). Pour ces deux événements situés respectivement à 40 et 90 mètres de profondeur, le modèle est en très bon accord avec les mesures de radioactivité (Vincent et al., 1997).

La courbe âge / profondeur (Vincent et al., 1998) n'est malheureusement pas du tout linéaire. Près de la surface une année représente près de 7 mètres ; à 100 mètres, elle ne représente plus qu'un mètre, et vers 130 mètres plus que quelques centimètres.

Ceci explique que si les trois premiers quarts de la carotte (de la surface jusqu'à 115 m) sont très bien datés, avec une résolution sub annuelle, la datation devient beaucoup plus délicate dans la partie basse. Pour la glace proche du socle, des mesures préliminaires de méthane effectuées par J. Chappelaz et R. Blanchard dans notre laboratoire suggèrent un âge d'au moins 200 ans. Il est difficile d'estimer les incertitudes sur les âges pour cette partie basse, une incertitude de ~ +/- 25 ans paraît raisonnable (J. Chappelaz, communication personnelle).

2.2. Préparation des échantillons

2.2.1. Décontamination des sections

En dépit des précautions prises sur le terrain, il était vraisemblable que l'extérieur des carottes serait contaminé de manière significative. C'est pourquoi nous avons décidé de décontaminer mécaniquement toutes les sections. Le principe général est de découper des couches annulaires successives de l'extérieur vers l'intérieur de façon à obtenir pour finir la partie centrale non contaminée de la carotte. Toute la difficulté consiste à éviter que ce découpage ne conduise à un transfert de la contamination présente sur l'extérieur de la carotte jusqu'à l'intérieur de la carotte. La technique utilisée est une adaptation de la technique initialement mise au point par Clair Patterson et ses collaborateurs au California Institute of Technology (voir par exemple Ng et Patterson, 1981 ; Boutron et Patterson, 1986). La méthode utilisée dans le présent travail est décrite en détail dans Candelone (1994).

La décontamination se fait dans une chambre froide (à -10°C) à l'intérieur d'une enceinte à flux laminaire. Les couches annulaires de neige ou glace successives sont découpées en utilisant des couteaux en acier inoxydable nettoyés en salle blanche (voir section 2.2.2). Le matériel utilisé et l'espace de travail dans l'enceinte sont en polyéthylène basse densité (LDPE). Tout le matériel utilisé a été nettoyé préalablement en salle blanche (voir section 2.2.2). L'enceinte est équipée d'un ultra filtre (HEPA) qui filtre en continu l'air et retient les particules de taille supérieure à $0.5\ \mu\text{m}$. La carotte est maintenue horizontalement au-dessus du plan de travail à l'aide d'un tour en LDPE, retenue à ses deux extrémités à l'aide de godets et de vis en LDPE (Candelone et al., 1994). Lors de toute manipulation de la carotte ou travail dans l'enceinte les opérateurs portent des gants longs en LDPE et par-dessus une paire de gants courts (LDPE) changés aussi souvent que nécessaire.

Avant de fixer la carotte dans les godets dans l'enceinte, une première couche de neige ou glace ($\sim 1\text{mm}$ d'épaisseur) est enlevée avec un des cinq couteaux. Cette première couche n'est pas récupérée. La carotte est ensuite fixée dans les godets avec des vis en polyéthylène. Trois couches successives (d'une épaisseur d'environ 1 cm) sont découpées. Des couteaux différents sont utilisés pour chacune des couches de façon à minimiser les problèmes de transfert de la contamination de l'extérieur vers le centre. Les copeaux de chaque couche sont récupérés à l'aide d'une demi-bouteille coupée en LDPE que le deuxième opérateur déplace immédiatement sous la carotte à l'aplomb du couteau pendant le découpage. Les copeaux ainsi obtenus sont ensuite transférés dans des bouteilles à col large en LDPE.

La dernière étape consiste à détacher la partie centrale de la carotte (diamètre $4\text{ à }5\text{ cm}$) obtenue lorsque le découpage des couches est terminé. C'est la phase la plus délicate, car il faut casser les extrémités qui se trouvent dans les godets sans que l'un des deux opérateurs ne touche la carotte et sans qu'elle n'entre en contact avec l'espace de travail. Pour cette dernière étape nous utilisons une pince en LDPE fabriquée spécialement à cet effet. Cette pince permet de tenir la partie centrale de la carotte sans la contaminer. Tout d'abord, la partie centrale est cassée au niveau du godet de droite. Elle n'est plus maintenue que du côté gauche par un godet et par la pince. Le godet de droite est enlevé de l'espace de travail et l'extrémité de la partie centrale est alors introduite dans une bouteille en LDPE à col large. Environ 20 cm de partie centrale peuvent rentrer dans cette bouteille. La carotte est à nouveau découpée au niveau du col de la bouteille. Une seconde bouteille est ensuite introduite sur la partie restante, et ainsi de suite (en général les sections de carotte ont une longueur d'environ 60 cm et donnent donc trois morceaux successifs). Le dernier morceau est finalement séparé du godet. Pour cette dernière étape, un dernier et cinquième couteau est utilisé.

A la fin on obtient donc en général 6 bouteilles : 3 d'entre elles contiennent chacune des 3 couches annulaires successives, les 3 autres contiennent chacune des 3 parties de la partie centrale de la carotte. Toutes ces bouteilles sont emballées dans un double sac en polyéthylène dont

l'intérieur a été rincé avec de l'acide nitrique, puis rincé avec de l'eau ultra pure. Elles sont immédiatement emmenées en salle blanche et les échantillons sont fondus à température ambiante dans une enceinte à flux laminaire (classe 100).

2.2.2 Préparation des échantillons en salle blanche

La salle blanche utilisée est une salle de classe 10000 équipée de 2 grandes enceintes de classe 100. C'est une salle blanche qui a été entièrement rénovée au début de mon travail de thèse. Une description détaillée de la salle avant sa reconstruction est donnée dans Boutron (1990).

Préparation et nettoyage du matériel

Les très faibles concentrations en métaux dans les neiges et glaces (souvent de l'ordre du pg/g), rendent indispensables l'utilisation de techniques de nettoyage très performantes pour nettoyer l'ensemble des containers qui sont au contact des échantillons lors des multiples opérations.

Les méthodes de nettoyage utilisées sont directement inspirées de celles développées par Clair Patterson et ses collaborateurs au California Institute of Technology (Patterson et Settle, 1976). Elles sont décrites en détail par Boutron (1990).

Ces nettoyages nécessitent l'utilisation d'une eau ultra pure. Cette eau est fabriquée dans la salle blanche, par passage dans 6 colonnes à résines échangeuses d'ions (système d'eau "Maxy", Boutron, 1990). Nous utilisons aussi différentes qualités d'acide nitrique. Plus spécialement, nous avons utilisé de l'acide nitrique extrêmement pur produit par double distillation au National Institute of Standards and Technology (NIST), à Gaithersburgh, USA (Paulsen et al., 1988).

Tout le matériel de décontamination, les récipients divers et les flacons sont en LDPE. Ils ont été nettoyés de la façon suivante (Boutron, 1990) :

- - 1^{ère} étape : dégraissage du matériel neuf avec du chloroforme puis rinçage à l'eau ultra pure et stockage dans de l'eau ultra pure pendant un jour.
- - 2^{ème} étape : les flacons sont à nouveau rincés à l'eau ultra pure et placés pendant une semaine dans un bain contenant une solution à 25% de HNO_3 (MERCK Suprapur) chauffé à $\sim 40^{\circ}\text{C}$.
- - 3^{ème} et 4^{ème} étape : les flacons sont transférés dans un bain à 0,1% de HNO_3 ultra pur (NIST) chauffé à $\sim 40^{\circ}\text{C}$ pendant une semaine puis dans un deuxième bain contenant la même solution que précédemment pendant une semaine également.

- - 5^{ème} étape : à la sortie du bain, ils sont nettoyés à nouveau avec de l'eau ultra pure et stockés dans l'enceinte à flux laminaire, remplis d'eau ultra pure acidifiée à 0,1% de HNO₃ ultrapure (NIST).

Préparation des différents aliquotes

Les échantillons de glace ou de neige décontaminés sont fondus dans l'enceinte à flux laminaire de la salle blanche à température ambiante, dans les bouteilles de 1 litre à col large. L'eau de fusion est alors transférée dans des flacons en LDPE ultra propres. Différents aliquotes sont alors préparés en vue de l'analyse de différents éléments :

- Mesure de Pb, Cd, Cu, Zn, Al, Mn et Na par GFAAS (Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry) à Grenoble : ~5 ml pour la mesure directe et ~30 ml pour la préconcentration. Les aliquotes pour la mesure directe sont acidifiées avec du HNO₃ (NIST) à 0.5%.
- Mesure de Pb et de ses isotopes du Pb (Pb 204, 206, 207 et 208) par TIMS (Thermal Ionisation Mass Spectrometry) en collaboration avec le Curtin University of Technology, Perth, Australie. Des aliquotes de ~10 ml non acidifiées sont préparés.
- Mesure de Bi par LEAFS-ETA (Laser Excited Atomic Fluorescence with Electro Thermal Atomisation), en collaboration avec l'Institut de Spectroscopie de l'Académie des Sciences de Russie, Troitzk, Russie. Des aliquotes de ~5 ml, acidifiées à 0,1% (NIST) sont préparés.
- Mesure des organo plombs (Di- et tri- ethyle et méthyle plomb) par GC-MIP-AES (Gas Chromatography-Microwave Induced Plasma Atomic Emission Spectrometry), en collaboration avec l'Université d'Anvers, Belgique. Aliquotes de 30 à 50 ml non acidifiées.
- Mesure de Ag, Au, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Pb, Pd, Pt, Rh, Sb, U et Zn par DF-ICP-MS-MN (Double Focusing-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry-with Microcentric Nebuliser). Des aliquotes de 10 ml acidifiées à 0,5% (NIST) sont préparés.

Tous ces aliquotes sont conservés gelés jusqu'à l'analyse afin d'éviter tout problème d'absorption ou de désorption sur les parois du flacons qui pourrait fausser la valeur réelle des concentrations.

Préconcentration

La préconcentration des échantillons est souvent nécessaire pour la mesure de Pb, Cd et Cu par GFAAS, car les concentrations sont souvent trop faibles. Elle se déroule dans l'enceinte à flux laminaire de la salle blanche. Les échantillons sont évaporés (sans ébullition) dans des bechers ultra

propres en Téflon® (FEP), jusqu'à obtention d'une grosse goutte. La goutte ainsi obtenue est alors reprise par 1 ml d'eau ultra pure acidifiée à 0,1% de HNO₃ (NIST). Etant donné que le volume de départ fait ~30 ml, le facteur de préconcentration est de ~25. Cette procédure a été décrite en détail par Görlach et Boutron (1990).

2.3. Techniques analytiques

2.3.1 GFAAS (Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry)

C'est une technique relativement classique, c'est pourquoi nous ne la décrivons pas en détail.

Principe

Ce type de mesure consiste à envoyer un faisceau lumineux monochromatique, d'intensité I_0 , sur l'échantillon préalablement atomisé. Ce faisceau est de longueur d'onde choisie, correspondant à l'une des raies de résonance de l'élément à analyser. Une fraction de l'énergie est alors absorbée par les atomes du métal et une intensité I ressort de l'échantillon. Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance A , définie telle que $A = \log(I/I_0)$, est proportionnelle à la concentration du métal mesuré dans l'échantillon, pour certaines gammes de concentrations. Chaque mesure est accompagnée de mesures d'étalons (de concentrations données), permettant d'obtenir une courbe d'étalonnage $A=f(C)$ de laquelle on pourra alors déduire les concentrations du métal mesuré. L'étalonnage doit être effectué pour chaque analyse, en début et en fin d'analyse, du fait de variations de sensibilité de l'appareil d'un jour sur l'autre et de la dérive du signal pendant les mesures.

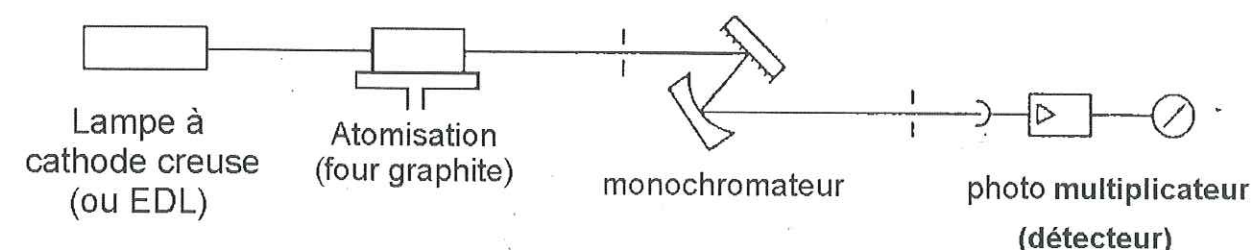


Figure 2.2 Schéma du dispositif de la spectrométrie d'absorption atomique

Appareillage

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer modèle Aanalyst 100 équipé d'un four HGA 800 (Figure 2.3a). L'échantillon

est introduit manuellement dans le four à l'aide d'une micro pipette. Le volume injecté est en général de 50 μl . Ce volume est diminué (20 ou 10 μl) si les concentrations sont très importantes, c'est à dire si les concentrations sont plus importantes que la gamme de concentrations correspondant à la partie linéaire de la courbe d'étalonnage (voir figure 2.3b). De même si les concentrations sont trop faibles, le volume injecté sera plus important. Dans ce cas, nous procédons à des injections multiples. Il est possible d'injecter jusqu'à 5 fois 50 μl . Cette procédure n'entraîne pas de perte de métal dans le tube graphite.

Dans le four, l'échantillon sera d'abord séché pendant une minute, l'étape suivante sert à décomposer l'échantillon, puis l'échantillon est l'atomisé. La température de chacune des étapes dépend de l'élément analysé. Le tableau ci-dessous donne un exemple des paramètres de réglage pour la mesure de Pb :

| Volume injecté (μl) | Longueur d'onde (nm) | Température de décomposition ($^{\circ}\text{C}$) | Température d'atomisation ($^{\circ}\text{C}$) |
|----------------------------------|----------------------|---|--|
| 50 | 283,3 | 490 | 2300 |

Tableau 2.1 : Paramètres de réglage pour la mesure de Pb par GFAAS

Pour Al, Cu, Mn et Na, des lampes à cathodes creuses sont utilisées, alors que pour Cd, Pb et Zn, nous utilisons des lampes EDL. Ces dernières permettent d'obtenir un meilleur signal.

L'appareil est placé dans une salle blanche. Les aliquotes sont fondus puis ouverts dans une enceinte à flux laminaire. Les pointes de pipettes ont été nettoyées pendant une à deux semaines dans une solution acidifiée à ~25%, puis avant utilisation, elles sont rincées plusieurs fois avec de l'eau ultra pure et de l'acide HNO_3 (NIST).

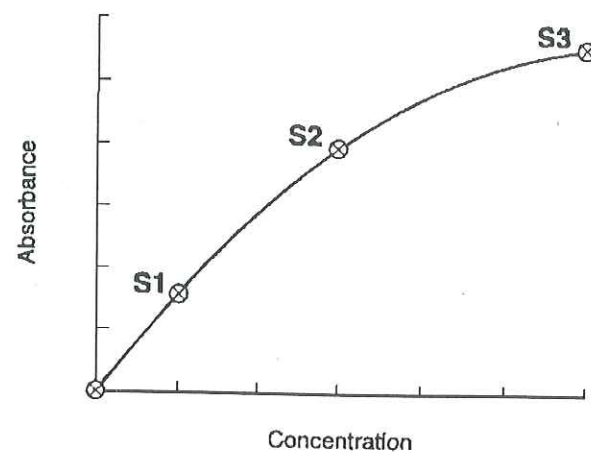


Figure 2.3 : Exemple d'une courbe d'étalonnage obtenue par GFAAS

Précision des mesures

On peut estimer en moyenne la précision des mesures à 10%, sauf pour Al (15 à 20%) qui est un élément difficile à mesurer. En effet, la taille des particules d'Al est assez importante, ce qui augmente l'hétérogénéité de la solution. En ce qui concerne la mesure d'échantillons préconcentrés, il faut rajouter 10% d'incertitude provenant de l'étape de préconcentration (Görlach et Boutron, 1990). Ainsi l'incertitude est portée à ~20%.

2.3.2. DF-ICP-MS-MN (Double Focusing-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry-with Microcentric Nebuliser)

Appareillage

C'est une technique de mesure alliant un plasma comme source d'ions et la technique de spectrométrie de masse comme système de détection. C'est une des méthodes les plus performantes d'analyse d'éléments traces à l'heure actuelle, grâce à sa très haute sensibilité et à sa capacité d'analyse multi-éléments. Un premier avantage de l'ICP-MS haute résolution comparée à un ICP-MS classique est que les problèmes d'interférences qui étaient une sérieuse limitation à l'utilisation de l'ICP MS classique sont en grande partie résolus (Tittes et al. , 1994 ; Moens et al. , 1998). Avec la méthode classique, les spectres étaient souvent compliqués par la contribution d'éléments voisins (interférences spectrales). L'un des problèmes les plus importants est la formation d'espèces poly atomique générées par le gaz du plasma (Ar) à partir des composants principaux de l'échantillon ou des réactifs utilisés dans la préparation et/ou dans la dilution de l'échantillon. Il existe d'autres sources d'interférences comme les ions couplés à l'oxygène ou encore les ions à charge multiple.

Description du fonctionnement

L'appareil utilisé est un ELEMENT de MATT Finnigan. Les différentes parties de l'appareil sont présentées dans les figures 2.4a et 2.4b. Il s'agit d'un appareil dit à géométrie Nier-Johnson inverse, c'est à dire que le champ magnétique placé avant le champ électrostatique afin d'obtenir une sensibilité maximale.

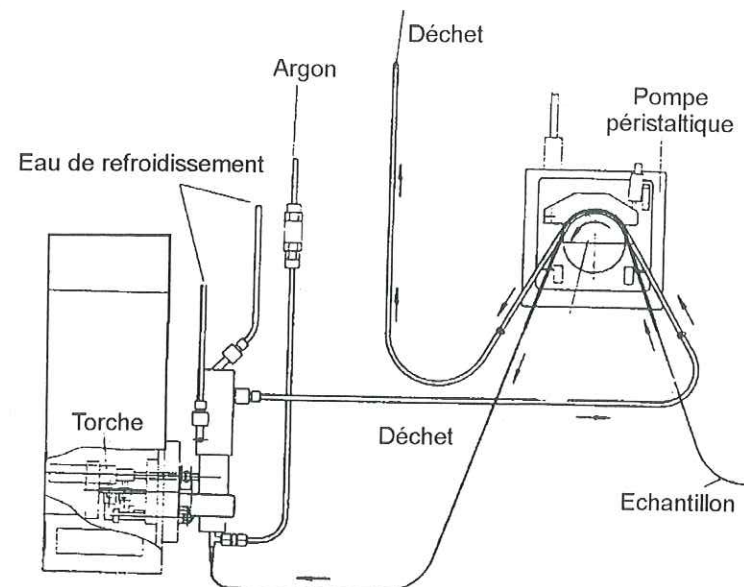


Figure 2.4a : Trajet de l'échantillon dans la partie ICP.

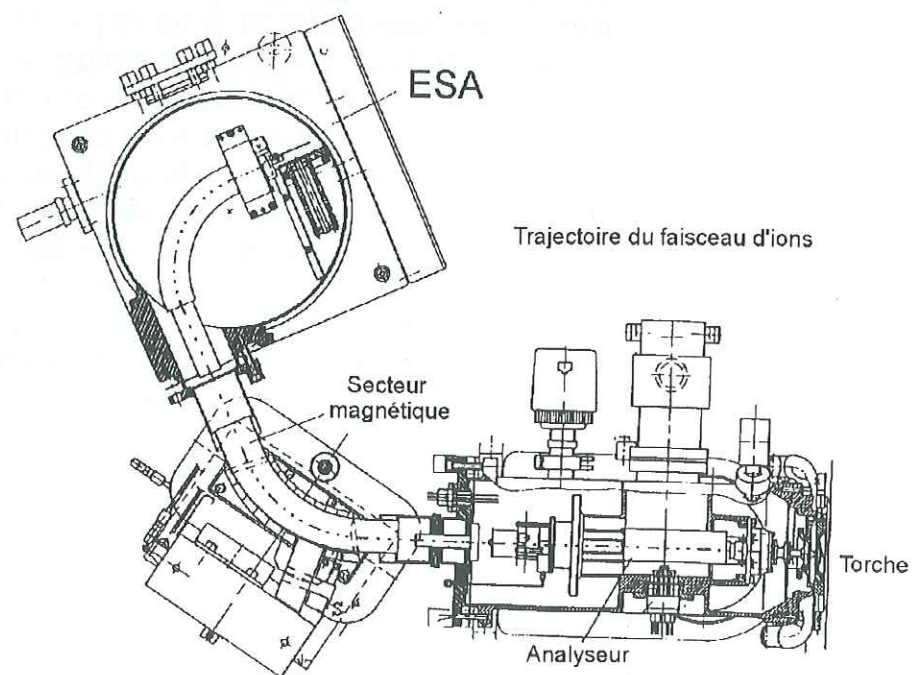


Figure 2.4b : Trajet du faisceau dans la partie analytique.

L'échantillon, conservé gelé depuis Grenoble, est fondu dans une enceinte à flux laminaire. Il est ensuite introduit dans le nébuliseur, grâce à une pompe péristaltique, avec un débit d'environ 0,5 ml/min.

Le Nébuliseur micro concentrique

Il s'agit d'un nébuliseur micro concentrique MCN-100 (Cetac Technologies, Omaha, NB, USA). L'avantage de ce nébuliseur est qu'il prélève très peu d'échantillon (40 à 80 $\mu\text{l/min}$). Dans ce cas on consomme parfois moins d'1 ml pour une analyse. Le nébuliseur est composé de 2 tubes concentriques : le tube intérieur, équipé d'un capillaire qui reçoit l'échantillon et le restitue sous la forme d'un "spray" ; le tube extérieur véhicule le liquide de refroidissement destiné à protéger le verre. Les plus grosses gouttelettes se condensent sur le verre et sont perdues. Les gouttelettes de petite taille sont transportées à travers le tube central de la torche en direction du plasma, au cœur duquel elles sont alors injectées. La présence d'un capillaire dans le nébuliseur évite l'injection de trop gros volumes qui pourraient causer un effet de mémoire pour les éléments présents en trop grande concentration.

La torche :

La torche est un assemblage de 3 tubes concentriques en quartz (figure 2.5). L'argon circule entre ces trois tubes à différentes vitesses. Le plasma est produit entre le premier et le deuxième tube par une bobine (couplage des hautes fréquences dans le gaz auxiliaire) située en bout de torche. L'argon est à très haute température, jusqu'à 8000°K, ce qui permet d'obtenir l'atomisation et l'ionisation de l'échantillon. De l'argon circule entre le deuxième et le troisième tube de la torche avec un débit important afin d'assurer une baisse de température suffisante pour que la torche ne soit pas endommagée.

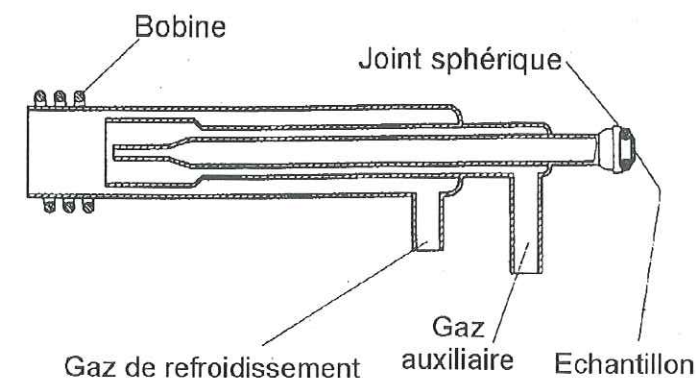


Figure 2.5 : vue en coupe de la torche

L'interface

L'interface est le lien entre le système de génération du plasma et le spectromètre de masse. Elle est composée de deux cônes et d'une valve. Le premier et le deuxième cône, appelés respectivement « sample cone » et

« skimmer cone », permettent la focalisation du faisceau (figure 2.6). La valve permet de maintenir le vide dans l'analyseur lorsque les cônes sont changés. L'interface permet le passage des ions, créés dans le plasma à la pression atmosphérique, jusqu'à l'entrée du spectromètre de masse (pression de 4 mbar environ).

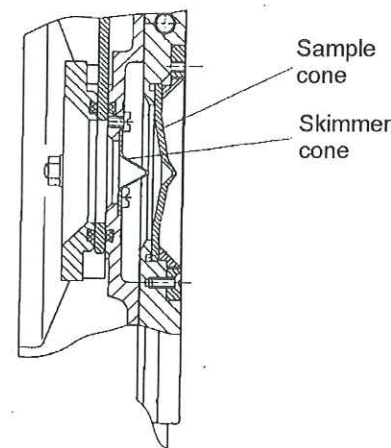


Figure 2.6 : Vue en coupe de l'interface - disposition des cônes.

L'analyseur

Dans cette partie de l'instrument, le faisceau est accéléré et focalisé. Ceci se fait grâce à plusieurs quadripôles placés en série (figure 2.7). La qualité du vide s'améliore tout au long de la progression de l'instrument. Il est d'environ 3.10^{-3} mbar à l'entrée de l'analyseur, et atteint 8.10^{-5} mbar dans la partie finale.

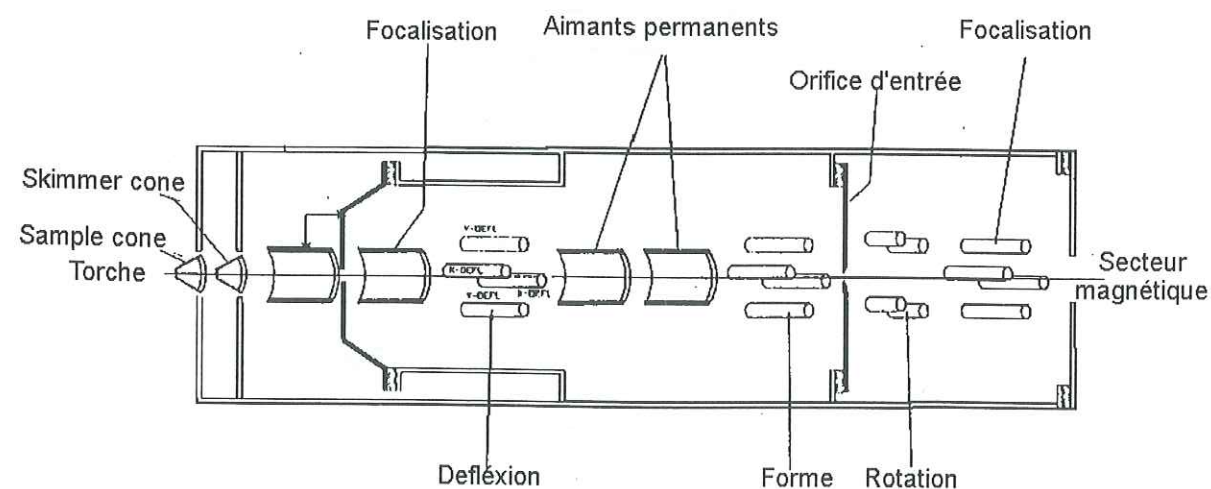


Figure 2.7 : Vue en coupe de l'analyseur.

Le secteur magnétique

Le flux d'ions est produit dans le plasma, accéléré et focalisé dans l'analyseur, puis extrait dans un vide d'environ 5.10^{-7} mbar dans le secteur magnétique. Une pression aussi basse est nécessaire pour la séparation de masse dans un champ magnétique et la détection des ions qui suit. Cette partie est représentée figure 2.8. Elle permet la séparation de masse des ions.

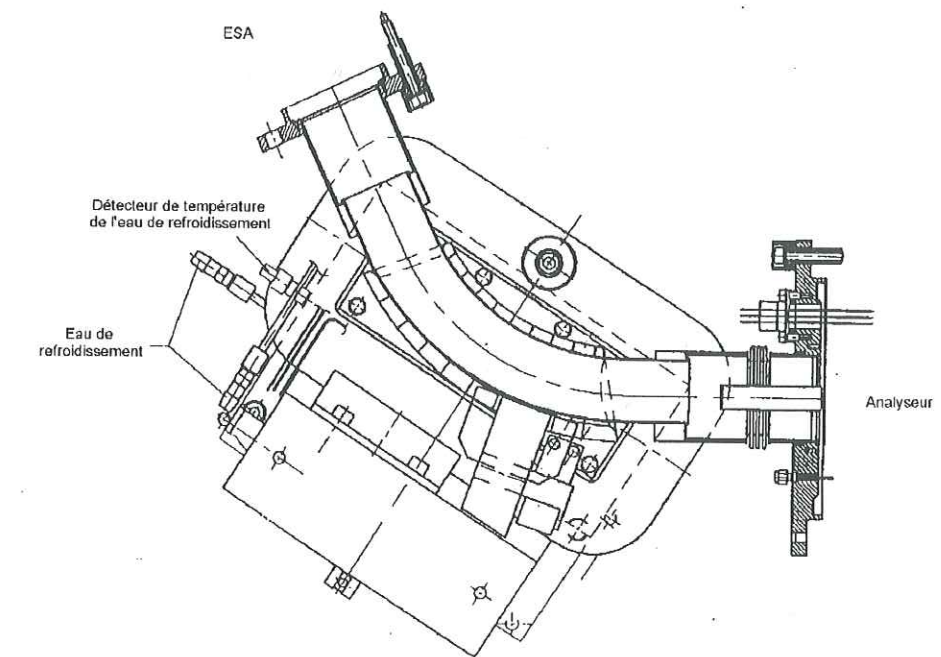


Figure 2.8 : Le secteur magnétique

L'analyseur électrostatique (ESA)

Cette partie est décrite en figure 2.9. Deux quadripôles, pilotés par ordinateur, permettent la focalisation et la rotation du faisceau, afin de l'aligner avec l'orifice de sortie. La pression régnant dans cette partie est de 1.10^{-7} mbar. Après avoir franchi cette ouverture, le faisceau va frapper l'électrode de conversion. Ici, des électrons secondaires sont générés, puis multipliés et détectés par le multiplicateur d'électrons secondaires. Il faut noter que le diamètre de l'orifice de sortie de l'ESA est le même que celui de l'orifice d'entrée ; ces ouvertures sont par contre différentes suivant la résolution souhaitée : une petite ouverture permet une haute résolution mais diminue l'intensité.

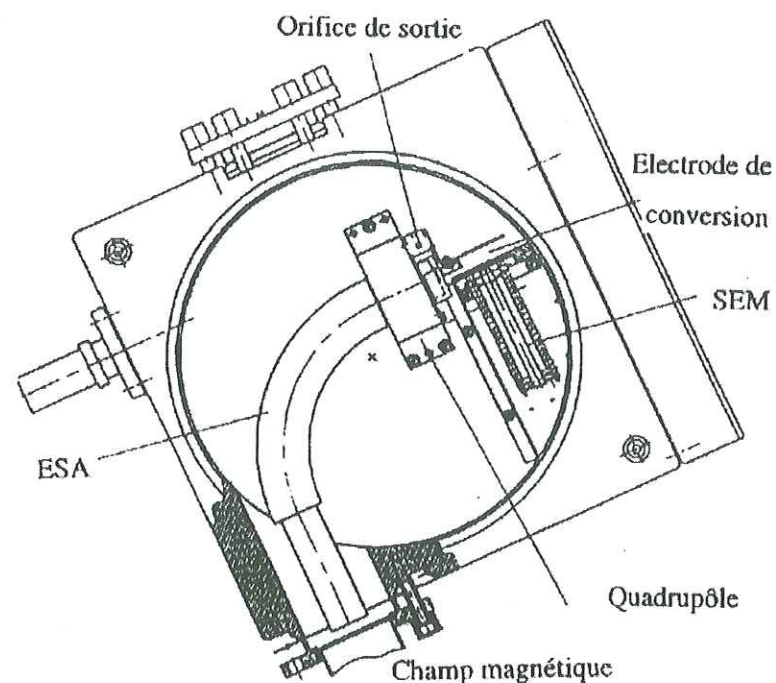


Figure 2.9 : L'analyseur électrostatique

Il est possible avec le MATT Finnigan ELEMENT, de travailler avec trois modes de résolution (R) différents :

$R=7500$ (fonctionnement haute résolution), 3000 (résolution moyenne) et 300 (basse résolution). La résolution est définie de la façon suivante : $R=M/\Delta M$, où ΔM est la différence de masse entre 2 pics ayant une masse moyenne M . Bien entendu, ce gain en résolution entraîne une perte en sensibilité. Compte tenu des très faibles concentrations de nos échantillons, nous avons utilisé une résolution de 300 afin d'obtenir une sensibilité maximale. Les problèmes d'interférences provenant des "isobaric atomic ions", des ions à charge multiples ou des ions poly atomiques ont été étudiés en détail. Le lecteur se reportera aux discussions détaillées présentées dans Barbante et al. (1999a, b). La précision des mesures varie selon le métal analysé mais en général nous avons obtenu des incertitudes de l'ordre de 10% pour nos échantillons.

2.3.3. TIMS (Thermal Ionisation Mass Spectrometry)

Il s'agit d'une technique de mesure qui est, pour l'essentiel, absolue, contrairement aux techniques classiques qui sont-elles relatives en ce sens qu'elles impliquent le recours à des étalons.

Nous avons utilisé cette technique pour :

- Déterminer les concentrations de Pb et de Ba dans nos échantillons par dilution isotopique en utilisant le ^{205}Pb comme traceur.

- Déterminer l'abondance relative des isotopes (Pb 204, 206, 207, 208).

Le lecteur se reportera à Chisholm et al. (1995) pour une description complète des procédures utilisées. Nous n'évoquerons que très rapidement la préparation des échantillons et le spectromètre de masse utilisé.

Préparation des échantillons

Elle est effectuée dans une salle blanche décrite en Chisholm et al. (1995). L'échantillon est tout d'abord fondu à température ambiante. Quelques millilitres sont transférés dans un bécher ultra propre et pré conditionné (Chisholm et al. , 1995) en teflon PFA. On ajoute 10 μl de traceur enrichi en Pb^{205} et ^{237}Ba , 10 μl d'acide nitrique ultra pur et 3 μl d'acide phosphorique et de silica gel.

La solution est alors évaporée lentement dans le becher jusqu'à l'obtention d'une petite gouttelette qui sera ensuite transférée sur un filament en rhénium du spectromètre de masse (Chisholm et al. , 1995 ; Jimi et al. , 1998). Les blancs pour l'ensemble de la procédure sont de 0.5 pg pour le Pb et de 2 pg pour le Ba (Rosman et al, 1999).

Le spectromètre de masse VG 354

Le spectromètre qui est utilisé à Perth (Department of Applied Physics) est une spectromètre VG 354 (Fisons Instruments). La figure 2.10 en montre le schéma général.

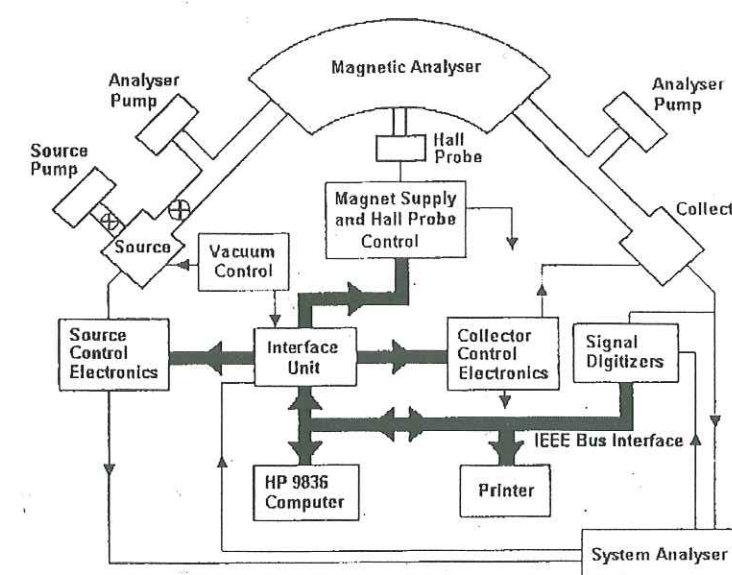


Figure 2.10 : Schéma du VG354

Ce spectromètre de masse comprend un secteur magnétique de 90° ; Le rayon de courbure de la trajectoire est de 27 cm. Le plan focal est perpendiculaire au faisceau d'ions. Il est équipé de neuf collecteurs de type Faraday et d'un collecteur de type Daly fonctionnant en mode analogique. Le gain effectif obtenu par le collecteur de type Daly est d'environ 130 par rapport aux collecteurs de type Faraday.

Le spectromètre est équipé d'une tourelle à 16 positions, permettant de charger 16 échantillons simultanément. Chaque position est pourvue de trois filaments en rhénium. Les échantillons sont déposés sur le filament central qui est nettoyé à l'acide en ajoutant 3 μl supplémentaire du mélange acide phosphorique-silica gel. Une petite quantité d'aluminium de haute pureté destinée à augmenter l'efficacité de l'ionisation dans le spectromètre de masse est rajouté au mélange. L'échantillon est alors évaporé par chauffage progressif du filament en faisant passer un courant électrique de 1.5 A dans le filament. L'intensité du courant est alors augmentée jusqu'à atteindre 2,8 A, de façon à libérer des fumées blanches d'acide phosphorique.

2.3.4. LEAFS-ETA (Laser Excited Atomic Fluorescence Spectrometry with Electro Thermal Atomisation)

Nous avons utilisé le spectromètre LAFAS-1 développé dans le cadre de la collaboration entre notre laboratoire et l'Institut de spectroscopie de Troitzk en Russie. Cette collaboration a permis d'aborder successivement la mesure de Pb, Cd puis enfin Bi dans les neiges et glaces. Dans le présent travail nous n'avons mesuré que ce dernier métal. Le lecteur se reportera à Bolshov et al. (1994) et Bolshov et al. (1997) pour des informations complètes de ce métal par LEAFS-ETA.

C'est un instrument prototype composé de quatre unités de base (Fig. 2.11) : une source spectrale, un atomiseur électrothermique, un système de détection, et un micro-ordinateur. Afin d'éviter les problèmes de contamination des échantillons, l'appareil a été placé dans un laboratoire spécialement prévu à cet effet, dont l'air est filtré. De plus l'atomiseur électrothermique, le système d'enregistrement et la tablette sur laquelle sont posés des échantillons sont situés dans une zone protégée balayée par un flux laminaire (Bolshov et al. , 1989, 1994 ; Apatin et al. , 1989).

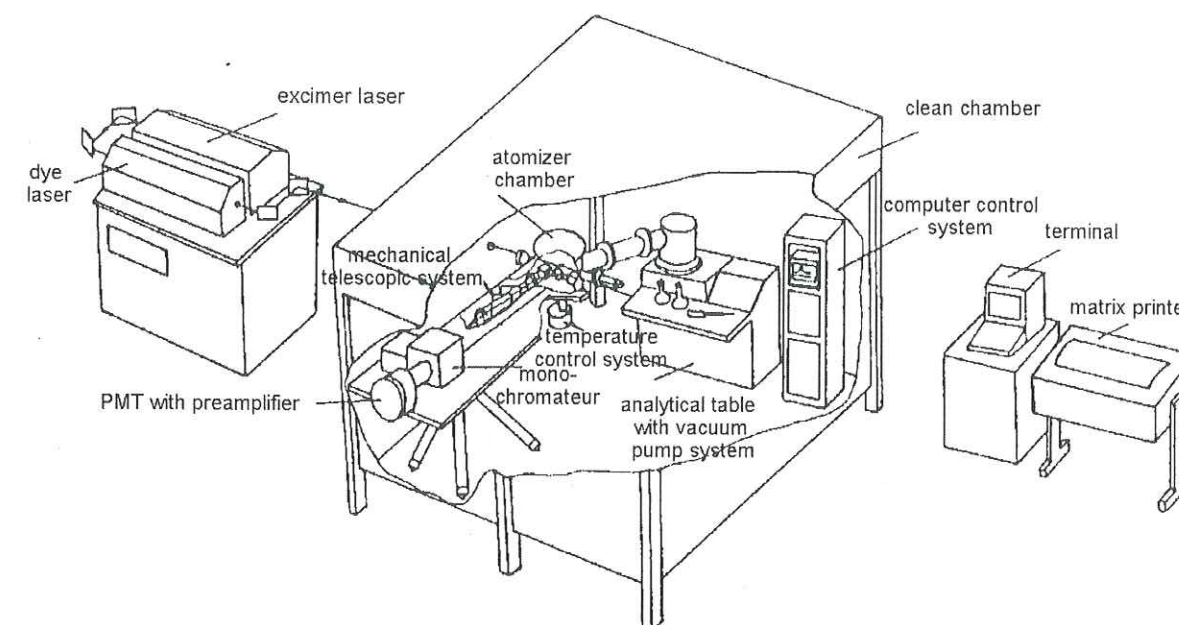


Figure 2.11 Schéma du LAFAS-1 (LEAFS-ETA), (Apatin et al., 1989)

La source spectrale

La source spectrale est composée d'un laser accordable à colorant (tunable dye laser, DL) pompé par un laser "excimer" XeCl. Pour obtenir des longueurs d'ondes situées entre 220 et 340 nm qui correspondent aux raies des différents métaux lourds, la radiation émise par le DL est doublée en fréquence dans un cristal non linéaire (KDP). Les caractéristiques de la radiation émise sont les suivantes. La puissance des impulsions est de 70 à 80 kW pour la gamme 440-680 nm et de 0.3 à 3kW pour la gamme 220-340 nm ; la durée des impulsions est de 10 ns (visible) ou de 8 ns (UV). La largeur spectrale est de 0.5 à 0.8/cm ; la fréquence de répétition est de 50 Hz. Dans le cas du bismuth, la meilleure sensibilité est obtenue avec les longueurs d'onde suivantes :

$$\lambda_{\text{excitation}} = 223,061 \text{ nm et } \lambda_{\text{fluorescence}} = 299,334 \text{ nm.}$$

L'atomiseur électrothermique

Le faisceau du DL est dirigé vers l'atomiseur électrothermique, où il passe juste au-dessus du rebord de la coupelle en graphite pyrolytique dans laquelle 20 à 50 μl d'échantillon à analyser sont introduits à l'aide d'une micro pipette. Dans une atmosphère d'argon, l'échantillon est d'abord évaporé, puis décomposé et enfin atomisé. Les paramètres de réglage de cette procédure sont donnés dans le tableau ci-après :

| Etape | Température (°C) | Montée en température (°C/s) | Durée (s) | Gaz/pression (Torr) |
|-----------------|------------------|------------------------------|-----------|---------------------|
| Evaporation | 95 | - | 120 | Air, 760 |
| Décomposition 1 | 300 | 80 | 8 | Air, 760 |
| Décomposition 2 | 400 | 100 | 4 | Ar, 760 |
| Atomisation | 1200 | 400 | 4 | Ar, 760 |
| Nettoyage | 1400 | 600 | 3 | Ar, 760 |

Tableau 2.2 : Paramètres de réglage pour l'atomisation du Bi

Le système de détection

Le signal de fluorescence émis à la longueur d'onde du Bi de 299,334 nm est collectée à 90° sur la fente d'entrée d'un monochromateur compact (ouverture relative : 1 : 3,7 ; dispersion 6,3 nm/mm), puis mesuré par un tube photomultiplicateur (FEU 100).

Calibration du spectromètre

Une calibration détaillée a été réalisée avec des étalons de Bi préparés en salle blanche. Ces étalons sont acidifiés à 0,1% d'acide nitrique ultra pur (NIST). Les concentrations des étalons vont de 0,1 à 50 pg/g de Bi. Ces étalons ont été préparés à partir d'une solution étalon commerciale à 1000 ppm. Nous avons d'abord préparé une solution mère de concentration 10 ppb par dilution de la solution initiale (10 µl dans 1 litre d'eau ultra pure). C'est à partir de cette solution mère que nous avons réalisé toutes les autres dilutions nécessaires à l'aide d'une bouteille en LPDE de 1 litre ultra nettoyée (voir section 2.2.2.) et de différentes pipettes Eppendorf dont les pointes de pipettes avaient été nettoyées selon la procédure décrite dans la section 2.2.2. Les standards ont été gelés immédiatement après préparation, et transportés gelés au laboratoire de Troitzk en Russie. Chaque standard est analysé 2 à 3 fois. Une courbe de calibration est tracée en utilisant la méthode des moindres carrés.

Nous avons aussi mesuré plusieurs fois l'eau ultra pure qui a servi à préparer tous les étalons.

Analyse des échantillons

Le bruit de fond pour le Bi est assez important lorsqu'on analyse des échantillons de neige ou de glace. Ce bruit de fond est vraisemblablement

généralisé par des composants moléculaires. La solution la plus simple pour supprimer ce bruit de fond consiste à augmenter la température de décomposition, mais cette technique ne peut pas être appliquée car au-delà de 400°C, les pertes de Bi sont conséquentes. Pour cela nous avons utilisé un modificateur de matrice. La pureté de ce modificateur est évidemment un point critique. Le chlorure d'iridium a été utilisé en tant que modificateur (Bolshov et al. , 1997). Sinon aucun traitement chimique ou préconcentration de l'échantillon n'a été nécessaire avant l'analyse.

2.3.5. GC-MIP-AES (Gas Chromatography-Microwave Induced Plasma Atomic Emission Spectrometry)

Les organo-plombs ne représentent qu'une petite partie du Pb total contenu dans l'échantillon. Ainsi l'analyse de ces composés nécessite non seulement une technique extrêmement sensible, mais aussi la séparation des composés organo-plombés du Pb total. La figure 2.14 donne une représentation schématique de l'appareil.

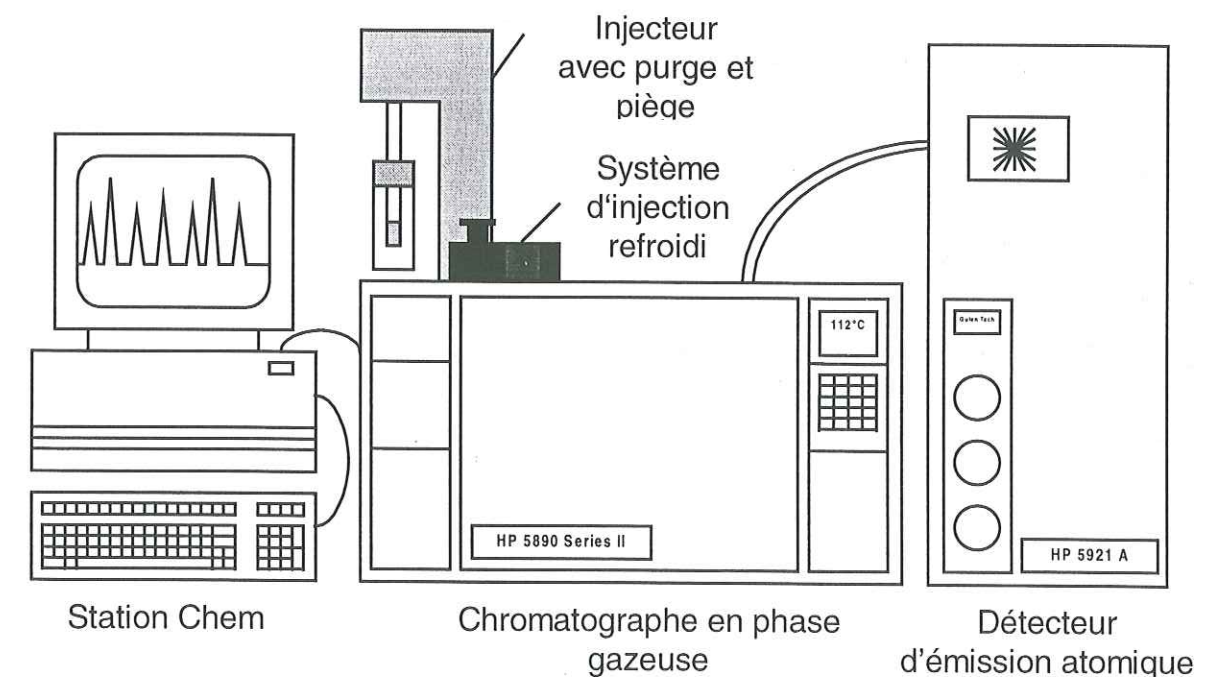


Figure 2.12 : Schéma du GC-MIP-AES

A nouveau, nous ne donnons qu'une description extrêmement simple. Le lecteur se reportera à Lobinski et al. (1993) pour une description très complète.

Préparation des échantillons

La première étape consiste à séparer les organo-plombés de la matrice (ici la neige ou glace). Ces composés sont séparés de la matrice par extraction dans un solvant organique (l'hexane dans ce cas), puis dérivatisés. La technique utilisée pour nos échantillons est une dérivatisation in-situ par du tétraalkylborate. Ceci se fait en une seule étape puisque la matrice dans le cas des neiges et glaces ne pose pas de problèmes particuliers (Lobinski et al, 1993). Cette extraction est aussi une façon de préconcentrer les organo-plombés puisque les composés d'un volume de 30 à 50 ml sont transférés dans 500 μ l d'hexane. A cette solution est ajouté aussi de l'EDTA (éthylène diamine tétraacetate) qui sert à masquer le Pb inorganique (ceci afin d'éviter les effets de mémoire dus à une surcharge du détecteur ou à une insuffisance de la dérivatisation) et une solution tampon de pH ~5. La préparation des échantillons se fait dans une enceinte à flux laminaire pour minimiser la contamination des échantillons.

Séparation par chromatographie en phase gazeuse

Les espèces alkyl-Pb ioniques propylées sont séparées sur une colonne capillaire (HP-1, 25 m x 0,32 mm x 0,17 μ m), utilisant un chromatographe HP Model 5890 Serie II (Hewlett-Packard). 10 μ l sont injectés sur la colonne chromatographique. En fait, le volume d'injection est normalement réduit à 1 μ l, mais il est possible de résoudre ce problème en utilisant un système qui combine une purge puis un piège. Les composés sont séparés de l'hexane par un flux d'hélium et piégés sur un piège froid avant d'être transférés vers la colonne par chauffage électrique du piège. La figure 2.15 montre un schéma de l'injecteur.

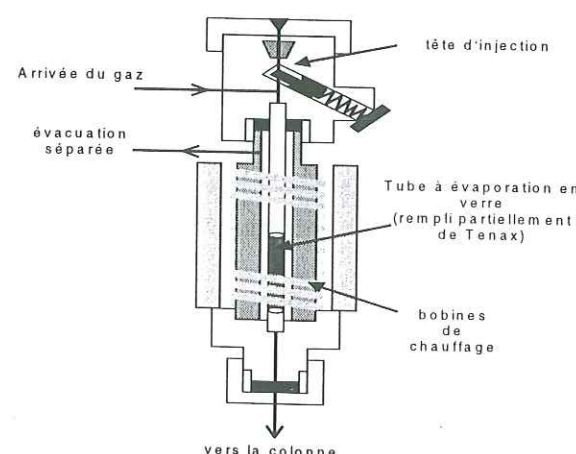


Figure 2.13 : Schéma du système de l'injecteur utilisé

Spectrométrie d'émission atomique (MIP-AES)

L'appareil utilisé est un spectromètre d'émission atomique modèle HP 5921A (Hewlett-Packard). Cette technique spectrométrique est basée sur la détermination de la radiation spécifique à un élément donné émise par les atomes soumis à des hautes températures générés par un plasma. Les atomes sont excités afin d'atteindre un niveau d'énergie supérieur, et on mesure la radiation émise par les électrons lorsqu'ils retournent à leur état d'excitation initial. L'intensité de la radiation permet de déterminer la concentration de l'élément. L'utilisation d'un plasma plutôt que d'une flamme permet d'avoir une meilleure sensibilité, mais permet aussi la détection de nombre d'éléments différents. Dans le cas présent le plasma est engendré par le couplage d'un champ micro onde généré dans une cavité avec une cellule de décharge (MIP, Microwave Induced Plasma). La figure 2.16 ci-dessous montre un schéma détaillé du plasma et du spectromètre.

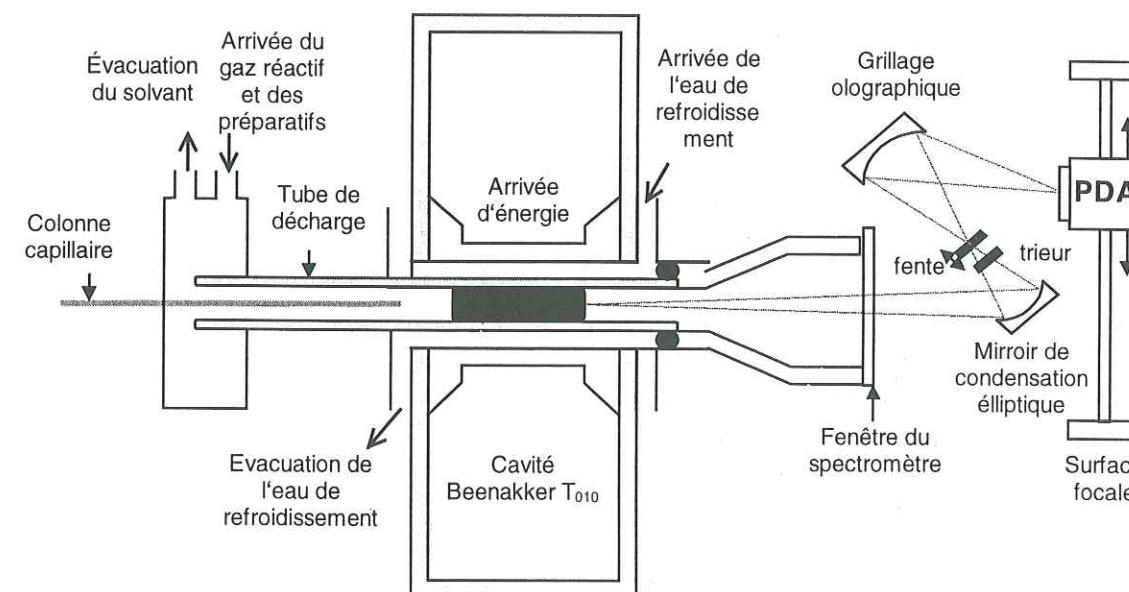


Figure 2.14 : Schéma du plasma et du spectromètre

L'interface entre la chromatographie en phase gazeuse et le spectromètre est réalisé grâce au transfert de l'échantillon via une ligne de transfert chauffée, dans le tube de décharge dans quelques millimètres de plasma. En raison de la petite taille et de la faible température du plasma, il est essentiel que la séparation des composés organo-plombés du solvant soit complète avant introduction de l'échantillon dans le plasma. Le gaz pour le plasma utilisé ici est l'hélium. Il présente l'avantage (comparé à l'argon) de donner un bruit de fond spectral moins important et une énergie d'excitation plus élevée.

Les espèces analysées sont le plomb dimethyle, trimethyle, diethyle et triethyle. La figure Figure 2.17 montre un chromatogramme typique pour les échantillons alpins.

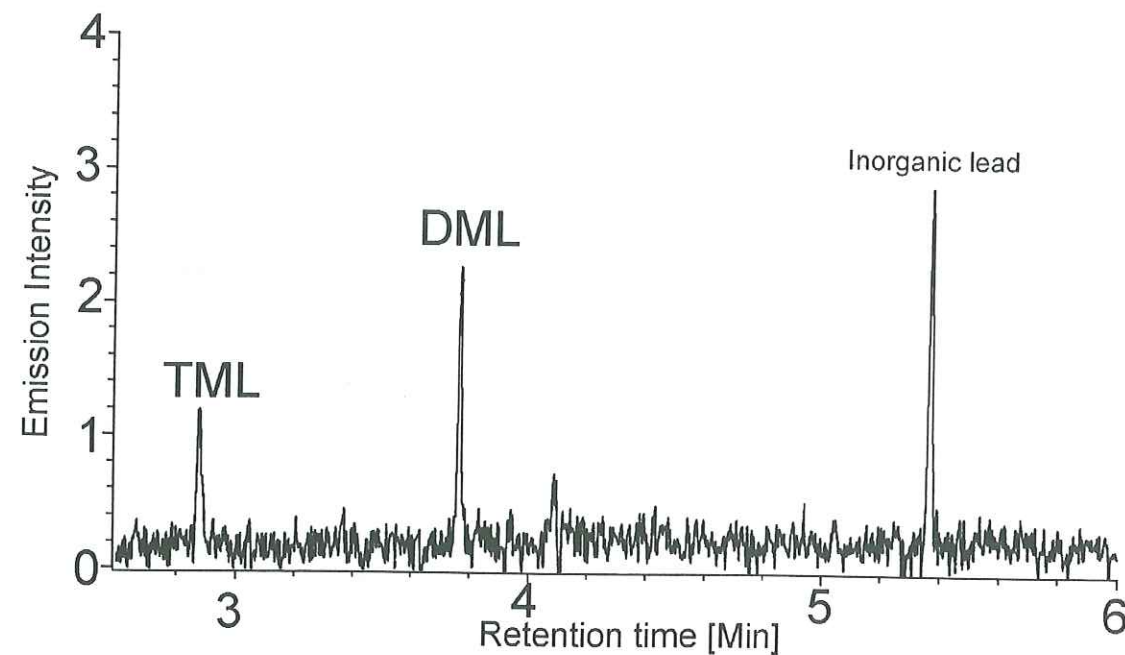


Figure 2.15 : Chromatogramme typique pour un échantillon de neige du Mont Blanc (TML=Trimethyllead, DML=Dimethyllead)

Limites de détection, précision des mesures

La limite de détection de cette méthode dépend de la valeur du blanc obtenu. Elle est estimée à trois fois la déviation standard du blanc. En général la limite de détection expérimentale est de ~ 10 fg/g pour un échantillon de 100 ml. La précision obtenue est de l'ordre de 10%. Les blancs, tout comme les standards sont produits au début de chaque jour d'analyse.

Après cette présentation des sites de prélèvement, des carottes et des techniques analytiques, nous allons vous présenter les résultats obtenus.

CHAPITRE 3

MISE EN EVIDENCE DE VARIATIONS SAISONNIERES (Pb, Zn, Cd, Cu, Bi, Mn et Al)

3.1. Introduction

L'importance de l'accumulation de neige au Dôme du Goûter nous a permis d'étudier en détail les variations à court terme des différents métaux lourds. L'étude s'est portée sur les métaux suivants : Al, Bi, Cd, Cu, Mn, Pb et Zn. Nous avons choisi d'analyser des séries d'échantillons correspondant à deux d'années d'accumulation complètes au cours des années soixante. Il s'agit des années 1960/61 et 1967/68. Nous avons choisi d'étudier en particulier ces deux périodes de temps pour plusieurs raisons :

- l'épaisseur d'une couche annuelle d'accumulation est d'environ 2 mètres, il est donc possible de faire une étude détaillée puisque le volume de glace est suffisant pour faire plusieurs échantillons (9 pour l'année 1960/61 et 11 pour l'année 1967/68).
- Ces deux années permettaient d'étudier l'impact possible d'un événement régional important : l'ouverture du tunnel du Mont Blanc en juillet 1965, sur les teneurs en métaux dans les neiges et glaces du Mont Blanc.
- Les concentrations en métaux lourds sont relativement fortes, ce qui limite les problèmes de limite de détection.

L'objectif est de discriminer les paramètres qui déterminent la teneur en métaux lourds dans la neige de haute altitude. Les deux paramètres possibles sont les paramètres sources ou météorologiques.

Les résultats de cette étude ont été publiés dans le journal à referee « Earth Planetary and Science Letters » (section 3.3).

3.2. Résumé

Nous présentons les premières données fiables sur les teneurs en Pb, Zn, Cu, Cd, Bi, Mn et Al dans de la glace alpine de haute altitude. Ces données ont été obtenus en analysant plusieurs section d'une carotte de 140 m forée près du sommet du Mont Blanc à la frontière franco-italienne par trois techniques analytiques différentes. Nous avons étudié plus particulièrement les variations saisonnières dans la glace datée de 1960/61 et de 1967/68, soit de la glace déposé avant et après l'ouverture du tunnel du Mont Blanc.

Pour tous les métaux, il existe une différence de deux ordres de grandeur entre concentrations estivales et hivernales, les concentrations les plus fortes sont toujours observées en été. Pour le Pb, Zn, Cu, Cd et Mn, les concentrations les plus faibles vont de 0,1 pg/g (pour Bi) à 5 pg/g (pour Pb), ces valeurs sont comparables à celles observées au Groenland Central. Les contributions anthropiques sont dominantes pour le Pb, Zn, Cd et Bi, alors que pour le Cu, Mn et Al les sources naturelles restent importantes.

La teneur en métaux lourds dans la glace alpine de haute altitude est déterminée à la fois par des paramètres sources et météorologiques. Des retro trajectoires des masses d'air et les données d'émissions pour les différents pays montrent que ces métaux proviennent essentiellement de sources en Europe de l'ouest. Cependant les variations saisonnières sont surtout liées aux changements de la structure verticale de la troposphère régionale, celle-ci empêche le transfert des polluants vers les hautes altitudes en hiver, mais pas en été. Nos données ne montrent aucun changement important en relation avec l'ouverture du tunnel du Mont Blanc.

3.3. Seasonal variations in the occurrence of heavy metals in the 1960s Alpine ice : sources versus meteorological factors



Seasonal variations of heavy metals in the 1960s Alpine ice: sources versus meteorological factors

Katja Van de Velde^a, Claude Boutron^{a,b,*}, Christophe Ferrari^{a,c}, Tania Bellomi^d, Carlo Barbante^{d,e}, Sergey Rudnev^f, Michael Bolshov^{f,g}

^a Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement du CNRS, 54 rue Molière, B.P. 96, 38402 Saint Martin d'Hères, France

^b Unités de Formation et de Recherche de Mécanique et de Physique, Université Joseph Fourier de Grenoble (Institut Universitaire de France), B.P. 68, 38041 Grenoble, France

^c Institut des Sciences et Techniques de Grenoble, Université Joseph Fourier de Grenoble, 28 Avenue Benoît Frachon, B.P. 53, 38041 Grenoble, France

^d Dipartimento di Scienze Ambientali, Università di Venezia, Dorsoduro 2137, 30123 Venice, Italy

^e Centro di Studio sulla Chimica e le Tecnologie per l'Ambiente-CNR, Dorsoduro 2137, 30123 Venice, Italy

^f Institute of Spectroscopy, Russia Academy of Science, 142092 Troitzk, Moscow Region, Russia

^g Institute of Spectrochemistry and Applied Spectroscopy, Bunsen-Kirchhoff-strasse 11, 44139 Dortmund, Germany

Received 25 April 1998; revised version received 7 October 1998; accepted 7 October 1998

Abstract

We present here the first reliable data on the occurrence of Pb, Zn, Cu, Cd, Bi, Mn and Al in high altitude cold Alpine ice. They were obtained by analyzing with three different analytical techniques various sections of a 140 meter long ice core drilled near the summit of Mont Blanc at the French–Italian border. Special emphasis was given to the study of seasonal variations in ice dated from 1960/61 and 1967/68, i.e. ice deposited just before and after the opening of the Mont Blanc road tunnel. For all the metals, concentrations vary by two orders of magnitude from summer to winter, with the highest concentrations being observed in summer. For Pb, Zn, Cu, Cd and Bi, the lowest concentrations range from 0.1 pg/g (for Bi) to 50 pg/g (for Pb), i.e. values which are comparable to concentrations observed in central Greenland. Anthropogenic inputs are dominant for Pb, Zn, Cd, and Bi while inputs from natural sources are important for Cu, Mn and Al. Both source and meteorological parameters are responsible for the heavy metal content of high altitude alpine ice. These metals mainly originate from Western European sources as indicated by back air trajectories and emissions data for the different countries. The observed seasonal variations are however largely linked with the changing vertical structure of the regional troposphere, which prevented the transfer of pollutants to higher altitudes in winter but not in summer. Our data do not indicate a significant change linked with the opening of the Mont Blanc tunnel. © 1998 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Alps; ice; regional pollution; lead; heavy metals; boundary layer

* Corresponding author. Tel.: +33 47682 4200; Fax: +33 47682 4201; E-mail: boutron@glaciog.ujf-grenoble.fr

1. Introduction

During the last decade, great efforts have been made to obtain data on the occurrence of heavy metals such as lead (Pb), zinc (Zn), copper (Cu), cadmium (Cd), bismuth (Bi) and mercury (Hg), in the successive dated snow and ice layers deposited in central Greenland [1,2]. They have allowed to get unique information on past and recent changes in atmospheric pollution for these metals on hemispheric scale in the northern hemisphere. Amongst the most valuable results is the evidence of an early atmospheric pollution for Pb and Cu two millennia ago at the peak of the Greek and Roman civilizations [3–5]. Highly interesting data were also obtained for the post Industrial Revolution period: they documented the increase in heavy metal pollution in the northern hemisphere from the second half of the 18th century to the 1960s–1970s and the subsequent decrease for some of them for the recent decades [6,7]. For Pb the investigations were also for Pb isotopes [8,9] and organo Pb compounds [10].

Surprisingly, little attention has been paid to the investigation of heavy metals in the successive snow and ice layers deposited in high altitude cold alpine glaciers (cold means here without any significant water percolation during the summer months from one layer to another). These glaciers are close to populated and industrialized areas, and have considerable potential to provide very interesting insight into historical changes in atmospheric heavy metals on a regional scale in Europe and other mid-latitude areas [11]. There are very few reliable data [12] which are only for surface snow [13] and do not allow time trends to be assessed. We present here new data on Pb, Zn, Cu, Cd, Bi Mn and Al in various sections of an ice core which was drilled at a high altitude location in the Alps close to the top of Mont Blanc at the French–Italian border. They were aimed at deciphering the source versus meteorological parameters which determine the heavy metals content of high altitude alpine ice. This was achieved by determining seasonal variations in the concentrations for two different time periods in ice dated from the 1960s, i.e. the decade during which the Mont Blanc tunnel was opened.

2. Experimental

2.1. Field sampling and core dating

In June 1994, a 140 meter ice core [14] was drilled. We used a stainless steel electromechanical drill which was coated with polytetrafluoroethylene (PTFE) in order to minimize contamination brought to the outside of the core during drilling operations. The drilling site was situated on the east slope of Dôme du Goûter (elevation 4304 m) about 1.5 km northwest of Mont Blanc in southeastern France (see Fig. 1). Mont Blanc (altitude 4807 m) is the highest mountain in Western Europe. It is located at the French–Italian border about 70 km southeast of Geneva. An important feature in this region is the Mont Blanc road tunnel which was opened to traffic in July 1965 (Fig. 2). It is one of the main road links between France and Italy with a yearly traffic of 800 000 trucks and 1 250 000 automobiles (figures for 1995). This tunnel also generated an important economical development in this region, and especially in the Chamonix and Aoste valleys.

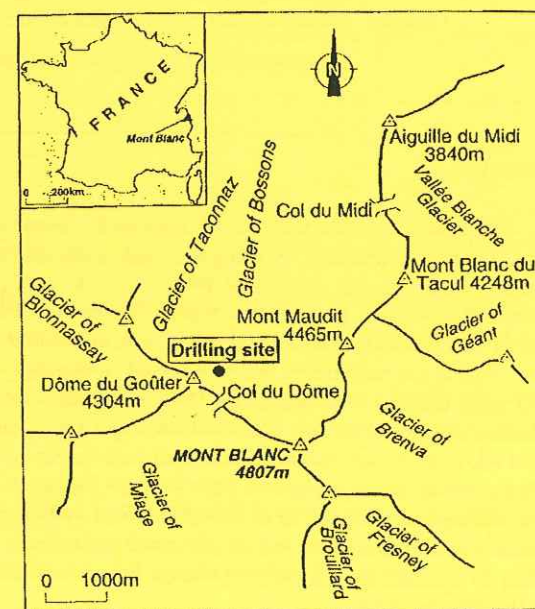


Fig. 1. Sketch map of the summit areas of Mont Blanc showing the main summits and glaciers and the drilling site.

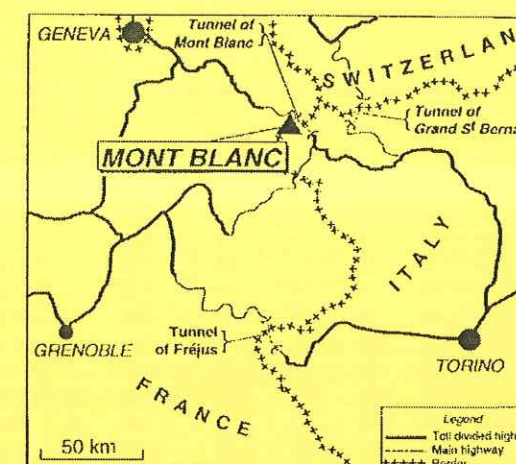


Fig. 2. Regional sketch map with the main road tunnels and highways.

The main parameters for the drilling site are as followed: mean annual temperature: -11°C ; mean annual snow accumulation rate of about 3.5 m $\text{H}_2\text{O}/\text{yr}$; snow/ice thickness: 140 m; close off depth: 60 m. The exact drilling site was selected by combining various parameters especially the snow/ice thickness, the snow accumulation rate, the surface topography, the ice velocity and the influence of local winds and crevasses. The diameter of the core was ~ 10 cm.

The core was dated by combining known reference levels from atmospheric nuclear tests and the Chernobyl accident and a glaciological ice flow model [14]. The depths of the reference levels in the core were determined from a continuous depth profile of gross beta radioactivity. Fallout from the Chernobyl accident was found at a depth of 39 m. The 1963 and 1954 peaks from atmospheric nuclear tests were observed at depths of 90 and 100 m, respectively. The glaciological ice flow model is described elsewhere [14]. The thickness of the yearly snow or ice layer is typically about 7 m at the surface, 2 m at 50 m depth and 1 m at 100 m [14].

Special procedures were used for core handling in the field in order to minimize contamination brought to the outside of the core sections. They were handled by operators wearing shoulder length polyethylene gloves using acid cleaned polyethylene gutters and saws. They were then packed in double sealed

polyethylene bags and transported frozen to the laboratory by helicopters and refrigerated trucks. They were for heavy metals analysis only.

2.2. Description of the samples

We analyzed heavy metals in ice from 20 depth intervals, Table 1. Eleven intervals were chosen between 81.4 and 83.7 m in order to cover continuously a one year period from winter 1967/68 to winter 1966/67. Nine intervals were chosen between 92.8 and 94.4 m in order to cover continuously a one year period from summer 1961 to summer 1960. These 20 depth intervals will allow us to get comprehensive data on seasonal variations of heavy metals for the 1960s. This is a very interesting period since it corresponds to a period of very important economical growth. It also corresponds to the peak of anthropogenic heavy metal emissions to the atmosphere. This was especially the case for Pb alkyl additives in automobile gasoline. Emissions from Western Europe were estimated at about $\sim 60\,000$ metric tonnes/yr (t/yr) in the 1960s, i.e. a value which is very close to the maximum which was reached in 1975 (75 000 t/yr), (emissions for Western Europe were estimated at 16 625 t/yr in 1990) [15,16]. Moreover, this decade was characterized by an important regional event: the opening of the Mont Blanc road tunnel in July 1965 (Fig. 2). The nine samples dated from 1960/61 correspond to the pre-tunnel period which was characterized by limited automobile and truck traffic in the Chamonix and Aoste valleys, the other eleven samples correspond to a very different situation: the Mont Blanc road tunnel was already opened to traffic. As an example, 600 000 vehicles went through the tunnel in 1967 (automobiles: 90% and trucks: 10%).

2.3. Decontamination and analytical procedures

The core sections (length: 0.5 to 1.0 m) were decontaminated using ultraclean procedures described in [17]. It involved mechanically chiseling successive veneers of ice from the outside to the central part of each section inside a laminar flow clean bench at -10°C to get the innermost part of the core [17]. In order to check the efficiency of the decontamination, changes in the concentrations of each

Table 1

Ice dated from the 1960s collected near Mont Blanc, French Alps: depth, δD ‰, estimated age and heavy metal concentrations

| Depth intervals (m) | δD (‰) | Age assessment | Measured concentrations (pg/g) | | | | | | | | | | |
|---------------------|----------------|----------------|--------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | | | Pb ^a | Pb ^b | Zn ^a | Zn ^b | Cu ^a | Cu ^b | Cd ^a | Cd ^b | Mn ^a | Bi ^b | Al ^a |
| 81.4–81.6 | –132 | winter 1967/68 | 630 | 690 | 1000 | 900 | 30 | 30 | 15 | 88 | 600 | – | 42 000 |
| 81.6–81.8 | –119 | | 360 | 430 | 500 | 390 | 15 | 1 | 5 | 57 | 170 | – | 27 000 |
| 81.8–82.0 | –119 | | 50 | 50 | 60 | 60 | 6 | 13 | 1 | 28 | 110 | – | 7 000 |
| 82.0–82.2 | –104 | | 900 | 1000 | 1150 | 1150 | 30 | 34 | 9 | 42 | 500 | – | 25 000 |
| 82.2–82.3 | –104 | | 1060 | 1100 | 1000 | 1100 | 40 | 38 | 10 | 38 | 600 | – | 37 000 |
| 82.3–82.5 | –88 | | 2900 | 3200 | 3200 | 3700 | 150 | 180 | 40 | 54 | 3500 | 5 | 140 000 |
| 82.5–82.7 | –72 | summer 1967 | 2630 | 3250 | 4300 | 6200 | 190 | 230 | 130 | 132 | 1600 | 6 | 260 000 |
| 82.7–82.8 | –56 | summer 1967 | 7730 | 9350 | 8500 | 11600 | 550 | 730 | 100 | 103 | 3700 | 20 | 410 000 |
| 82.8–83.1 | –120 | | 2350 | 2600 | 2350 | 3200 | 130 | 160 | 30 | 31 | 1700 | 4 | 40 000 |
| 83.1–83.4 | –134 | winter 1966/67 | 660 | 770 | 1100 | 1150 | 40 | 35 | 25 | 16 | 1300 | 2 | 28 000 |
| 83.4–83.7 | –118 | | 3250 | 3400 | 3600 | 6800 | 170 | 180 | 50 | 40 | 2000 | 6 | 73 000 |
| 92.8–93.0 | –67 | summer 1961 | 5800 | 6400 | 6300 | 6600 | 850 | 960 | 100 | 90 | 9500 | 22 | 280 000 |
| 93.0–93.2 | –82 | | 1950 | 2550 | 3450 | 2900 | 240 | 250 | 25 | 30 | 3600 | 10 | 320 000 |
| 93.2–93.4 | –132 | winter 1960/61 | 190 | 110 | 1500 | 100 | 40 | 3 | 2.5 | 0.7 | 500 | ≤0.1 | 30 000 |
| 93.4–93.5 | –150 | winter 1960/61 | 120 | 170 | 270 | 150 | 1 | 2 | 30 | 8 | 1500 | 1 | 31 000 |
| 93.5–93.7 | –112 | | 100 | 125 | 30 | 40 | 9 | 8 | 26 | 1 | 3000 | 0.4 | 27 000 |
| 93.7–93.9 | –109 | | 230 | 280 | 110 | 140 | 50 | 45 | 2 | 2 | 1100 | 0.4 | 34 000 |
| 93.9–94.0 | –101 | | 2050 | 2250 | 2300 | 3500 | 100 | 130 | 35 | 32 | 1300 | 4.5 | 126 000 |
| 94.0–94.2 | –72 | summer 1960 | 7500 | 7200 | 9900 | 13500 | 450 | 450 | 120 | 120 | 6600 | 37 | 290 000 |
| 94.2–94.4 | –101 | | 1250 | 1350 | 950 | 1000 | 60 | 50 | 65 | 17 | 2300 | 1 | 38 000 |

^a GFAAS measurements. ^b HR-ICP-MS measurements. ^c LEAFS-ETA measurements.

metal from the outside to the inside were systematically investigated for each section. Good plateaus of concentration were observed in the central part of the cores in all cases, which indicates that external contamination has not penetrated to the central part: the plateau concentrations then represent the original concentrations in the ice.

Each veneer layer and inner core were analyzed separately using ultraclean procedures in a clean laboratory [18]. The samples were melted and then acidified with ultrapure HNO₃ to make a 0.5% HNO₃ solution. Pb, Zn, Cu, Cd and Mn were determined by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GFAAS) at the Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement in Grenoble, using a Perkin-Elmer Aanalyst 100 spectrometer with a Perkin-Elmer HGA 800 graphite furnace, and by double focusing High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (HR-ICP-MS) using a Finnigan MAT Element instrument at the Dipartimento di Scienze Ambientali in Venice [19]. For Pb, Cu and Cd, a preconcentration [20] was necessary for GFAAS for part of the samples, while no

preconcentration was required before the HR-ICP-MS measurements.

Bi was determined in part of the samples by Laser Excited Atomic Fluorescence Spectrometry with Electrothermal Atomization (LEAFS-ETA) at the Institute of Spectroscopy in Troitzk [21,22]. We also measured Al by GFAAS to provide us with data which can be used to assess the contribution from rock and soil dust. All concentrations were corrected for procedural blanks [18]. The precision ranges from 5 to 15%.

2.4. Comparison of the GFAAS and HR-ICP-MS data

For Pb, Zn, Cu and Cd, Table 1 gives both the data obtained by GFAAS and those obtained for the same samples by HR-ICP-MS. It can be seen that in most cases the agreement between the two techniques is very good which strongly supports the validity of the data. In several cases however, there are very significant differences in one direction or the other. This is especially the case for Cu: in two

Table 2

Measured concentrations by HR-ICP-MS and GFAAS for certified reference river water^a

| | Measured concentrations (pg/g) | | |
|----|--------------------------------|------------------------|------------------------------|
| | GFAAS ^b | HR-ICP-MS ^b | Certified value ^b |
| Pb | 65 ± 9 | 71 ± 3 | 68 ± 7 |
| Zn | 730 ± 110 | 1120 ± 65 | 1040 ± 90 |
| Cu | 915 ± 130 | 1560 ± 109 | 1350 ± 70 |
| Cd | 13 ± 2 | 13.5 ± 1 | 13 ± 2 |

^a SLRS 3, Riverine Reference Material for trace metals, National Research Council of Canada, INMS, Ottawa, Canada K1A 0R6.
^b Significance level of 90%.

depth intervals (81.6–81.8 m and 93.2–93.4 m) the GFAAS value is much higher than the HR-ICP-MS value. There are also some problems for Cd: in some samples the HR-ICP-MS value is much higher while in a few samples it is the opposite. We have no clear explanation for these differences. For all samples we have decided to use the mean between the GFAAS and the HR-ICP-MS values for the following sections of the paper.

We also measured certified reference river water (SLRS 3, Riverine Reference Material for trace met-

als, National Research Council of Canada, INMS, Ottawa, Canada K1A 0R6; Table 2). The values agree very well for Pb and Cd. For Zn and Cu, on the other hand, there are small differences: the GFAAS values are about 30% lower than the certified values while the HR-ICP-MS values are about 10% higher; but the mean between the GFAAS and the HR-ICP-MS values are very close to the certified values. We have no clear explanation for the lower GFAAS values but it seems that there is a lack of efficiency during the atomization phase when we have high concentrations because we made the same observations in our concentrated samples for Zn.

3. Results and discussion

3.1. Pb, Zn, Cu, Cd, Bi, Mn and Al concentration profiles

Pb, Zn, Cu, Cd, Bi, Mn and Al concentrations measured in the 20 depth intervals are given in Table 1. Figs. 3 and 4 show the variations of the concentrations as a function of the depth for the 1960/61 and 1967/68 periods respectively. Also shown are

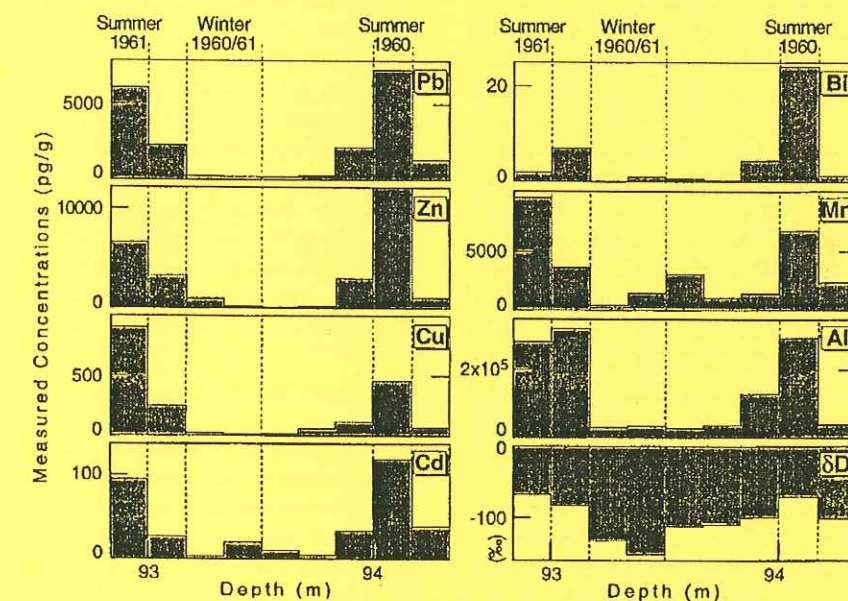


Fig. 3. Seasonal variations in the concentrations of selected metals and δD ‰ in high altitude ice dated from 1960–61 collected near the summit of Mont Blanc in the French–Italian Alps. Depth scale is shown at the bottom and the isotopic seasons are shown at the top.

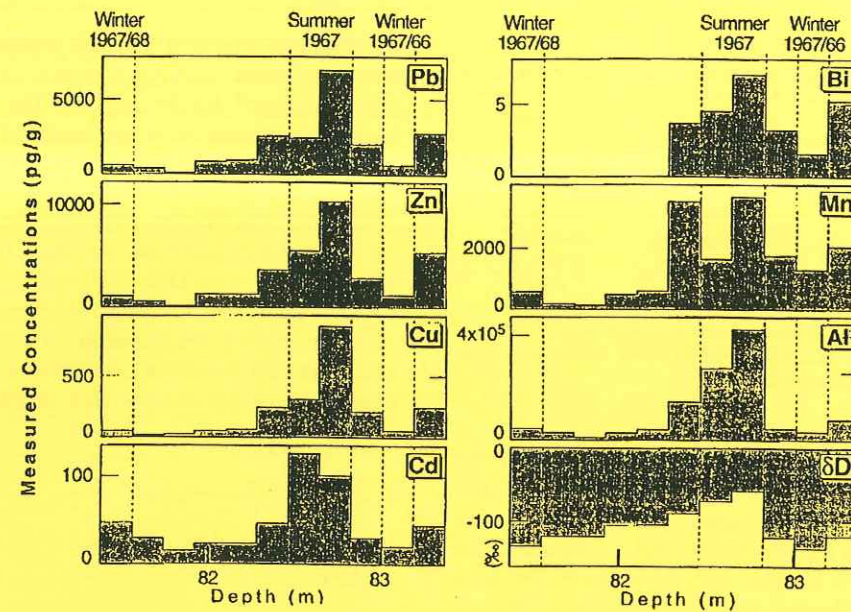


Fig. 4. Seasonal variations in the concentrations of selected metals and $\delta D\text{‰}$ in high altitude ice dated from 1967–68 collected near the summit of Mont Blanc in the French–Italian Alps. Depth scale is shown at the bottom and the isotopic seasons are shown at the top.

the variations of the D/H isotopic ratio expressed in δD per mil unit which can be used to identify the different periods of the year: low $\delta D\text{‰}$ values are associated with low temperatures and correspond to winter layers while higher values are associated to higher temperatures and correspond to summer layers.

Figs. 3 and 4 show pronounced seasonal variations for all investigated heavy metals with extremely low winter concentrations and much higher summer concentration. The summer over winter ratio for 1960/61 is ~ 180 for Pb, ~ 330 for Zn, ~ 850 for Cu, ~ 120 for Cd, ~ 90 for Bi, ~ 32 for Mn and ~ 10 for Al. For 1967/68 it is ~ 75 for Pb, ~ 40 for Zn, ~ 90 for Cu, ~ 60 for Cd, ~ 10 for Bi, ~ 19 for Mn and ~ 10 for Al. It is interesting to mention that the ratio is especially high for Cu, Zn, Pb and Cd. For Bi, Mn and Al on the other hand the amplitude of the variations is smaller.

Table 3 compares the concentration values observed for Pb, Zn, Cu, Cd and Bi in Mont Blanc ice from the 1960s (this work) with those observed in snow deposited in central Greenland dated from the same decade [6,7,23]. The very low winter concentrations observed for Mont Blanc are comparable

with the lowest concentrations observed in central Greenland snow. On the other hand, the very high summer concentrations at Mont Blanc are higher by about one order of magnitude than the higher Greenland values.

There are two main factors which can explain this very strong variability in heavy metals concentrations in Mont Blanc ice from the 1960s. The first one is linked to the seasonal variability in the emissions of heavy metals from natural and anthropogenic sources to the atmosphere. The second is related to the variability in meteorological conditions, especially regarding thermal inversions. We shall now discuss relative importance of these parameters.

3.2. Contributions from natural sources

Assessments of worldwide natural emissions of trace metals to the atmosphere for present day climatic conditions indicate that they originate mainly from soil and rock particles, sea salt spray, volcanoes, wild forest fires and biogenic sources [22,24–26]. Table 4 shows the relative importance of these different contributions for Pb, Zn, Cu, Cd and Mn. For Bi we have no clear information on the relative

Table 3

Comparison between heavy metals concentrations in snow or ice from Greenland [6,7,23] and the Alps (this work) dated from the 1960s

| | Measured concentrations (pg/g) | | | | |
|---------------------------------|--------------------------------|--------|-----|-----|------------|
| | Pb | Zn | Cu | Cd | Bi |
| Greenland lowest concentration | 60 | 20 | 3 | 0.5 | 0.028 |
| Greenland highest concentration | 320 | 490 | 30 | 15 | 0.28 |
| Alps lowest concentration | 50 | 35 | 1 | 0.7 | ≤ 0.1 |
| Alps highest concentration | 8 540 | 11 700 | 900 | 130 | 37 |

importance of the different natural sources although it appears that there are significant contributions both from rock and soil dust and volcanoes. It must however be emphasized that there are very large uncertainties for the values given in Table 4. For instance, the estimates for volcanic emissions for Zn range from 310 to 19 000 t/yr, i.e. more than one order of magnitude difference.

The data shown in Table 4 are for worldwide emissions. They are then certainly not relevant for assessing natural contributions in the Mont Blanc area. It is indeed likely that these last contributions are influenced by inputs from local and/or regional sources. For instance, there are certainly significant contributions from exposed rocks in the Mont Blanc range or in other nearby mountain ranges. Also we cannot rule out a significant contribution from the active Italian Stromboli and Etna volcanoes, which are located only about 800 km south of Mont Blanc [27]. Important contributions could also result from the episodic arrival of dust from sand storms in the Sahara desert or other arid areas [28,29].

Al concentrations measured in the 20 core sec-

tions, Table 1, can be used as an index to evaluate Pb, Zn, Cu, Cd, Bi and Mn contribution from rock and soil dust. Al is indeed a major constituent of the Earth's crust [30] and is present in the ice at relatively high concentrations. It is then likely that possible anthropogenic contributions from electrometallurgy activities in the Alpine valleys have not significantly altered its concentration in Mont Blanc ice above natural concentrations. This is probably not the case for Mn which is also often used as an index to evaluate crustal contribution. Mn is indeed present in the ice at much lower concentrations than Al so that the influence of local or regional anthropogenic emissions for instance from ferro-manganese alloys production could be significant.

The rock and soil dust contribution so obtained ranges from 1.5 to 90 pg/g for Pb, 5 to 275 pg/g for Zn, 1 to 76 pg/g for Cu, 0.02 to 0.9 pg/g for Cd, 0.01 to 0.7 pg/g for Bi and from 48 to 2800 pg/g for Mn. For Pb, it represents about 0.4 to 5.3% (average: 1.9%) of the concentrations measured in the ice; for Zn, ~ 1 to 10% (average: 7.6%); for Cu, ~ 5 to 100% (average 69%) (except for three sections

Table 4

Worldwide emissions of heavy metals to the atmosphere: relative importance of the different natural sources for present day interglacial conditions (median values) [24,25]

| | Pb | Zn | Cu | Cd | Mn |
|------------------------------|------------|--------------|--------------|-----------|---------------|
| Soil and rock particles (%) | 32 | 43 | 29 | 15 | 70 |
| Sea salt spray (%) | 12 | 1 | 13 | 3 | – |
| Volcanoes (%) | 27 | 21 | 33 | 60 | 13 |
| Wild forest fires (%) | 16 | 17 | 14 | 7 | 7 |
| Biogenic | | | | | |
| Continental particulates (%) | 11 | 6 | 9 | 10 | 9 |
| Continental volatiles (%) | 2 | 5 | 1 | 2 | 0.5 |
| Marine particles (%) | 2 | 7 | 1 | 3 | 0.5 |
| Total emission range | 970–23 000 | 4 000–86 000 | 2 300–54 000 | 150–2 600 | 5 200–582 000 |
| Total emissions (t/yr) | 12 000 | 45 000 | 28 000 | 1 300 | 317 000 |

for which the values are slightly higher than 100%); for Cd, ~0.1 to 4.3% (average: 1.7%); for Bi, ~1.2 to 13.5% (average: 2.9%); and for Mn ~6 to 100% (average: 41%). For Cu and Mn, it appears therefore that there is a very large contribution from rock and soil dust. For the other metals, on the other hand, this contribution is very small.

Contributions from other natural sources cannot be evaluated from our data. When considering the relative importance of the different natural sources on a global scale it is however likely that they cannot explain the very large excess above rock and soil contribution which is observed for Pb, Zn, Cd and Bi. It shows that if Cu and Mn are on the average largely natural, Pb, Zn, Cd and Bi probably mainly derive from anthropogenic sources.

3.3. Contributions from anthropogenic sources

Examination of 4-day isobaric back air trajectories reaching Mont Blanc [31] allow to have some ideas about the source regions where are emitted heavy metals which are found in Mont Blanc ice. During winter, most 4-day trajectories have origins over France or the Iberian peninsula. During spring and summer on the other hand, the 4-day origins are much more variable: part of the air masses originate from the western part of the Mediterranean Sea (especially Italy and can be as far as the Sahara desert), but other trajectories can originate from Western, Central or even Eastern Europe [31].

Table 5
Pb emissions to the atmosphere from selected European countries [15,32]

| | Pb emissions to the atmosphere (t/yr) | | | |
|----------------------|---------------------------------------|---------------|-------------|---------------|
| | 1960 | 1965 | 1970 | 1979 |
| Austria | 2 800 (7) ^c | 2 700 (5.5) | 3 400 (5) | 1 900 (4) |
| Benelux ^a | 6 000 (15) | 7 200 (14.5) | 8 300 (12) | 6 700 (14.5) |
| France | 9 300 (23.5) | 13 000 (26.5) | 16 800 (25) | 10 500 (22.5) |
| Germany | | | | |
| FRG | 13 700 (34.5) | 13 600 (27.5) | 16 900 (25) | 9 300 (20) |
| GDR ^b | 1 100 (3) | 1 400 (3) | 2 800 (4) | 2 100 (4.5) |
| Italy | 3 900 (10) | 7 900 (16) | 13 200 (20) | 9 400 (20) |
| Spain | 2 100 (5.5) | 2 700 (5.5) | 4 700 (7) | 5 500 (12) |
| Switzerland | 600 (1.5) | 900 (1.5) | 1 300 (2) | 1 100 (2.5) |
| Total | 39 500 | 49 400 | 67 400 | 46 500 |

^a Belgium, Luxemburg, The Netherlands. ^b These values are now considered as strongly underestimated. ^c Percentage of the nation's emissions.

Yearly emissions of Pb, Zn and Cd to the atmosphere during the 1960s from various countries which are good candidates for heavy metals reaching Mont Blanc are given in Tables 5–7 [15,32]. We have selected the years 1960, 1965 and 1970 which encompass years covered by our samples. Also given in Tables 5–7 are data for 1979 taken from a very detailed inventory of European emissions [32].

For Cu, Bi and Mn we were unable to find data for European emissions for the 1960s in available literature. The most pertinent data we have for Cu and Mn are for the late 1970s (1979, Table 8) [32]. For Bi, data are very scarce but there are indications that there could be significant anthropogenic emissions from all combustion processes and especially from refuse incineration and metal production. Anthropogenic emissions are estimated to represent ~80% of the total emissions for this metal in 1970 [22]. These 1979 data can probably be considered as lower than the actual values for the 1960s. Various Western European countries have indeed significantly reduced atmospheric emissions for most metals from the 1960s to the late 1970s because of abatement measures which were taken to reduce the emissions.

It can be seen that, for Cd and Zn (Tables 6 and 7), Germany was the main contributor to emissions in the atmosphere in Western Europe. For Pb, there were pronounced changes in the situation during the 1960s: in 1960 Germany was the main contributor ahead of France; in 1970, on the other hand, contri-

Table 6
Zn emissions to the atmosphere from selected European countries [15,32]

| | Zn emissions to the atmosphere (t/yr) | | | |
|----------------------|---------------------------------------|---------------|---------------|---------------|
| | 1960 | 1965 | 1970 | 1979 |
| Austria | 1 100 (2) ^c | 1 100 (2) | 900 (1.5) | 500 (1.5) |
| Benelux ^a | 15 600 (28) | 15 900 (26.5) | 13 100 (24) | 8 000 (23) |
| France | 9 500 (17) | 12 400 (20.5) | 9 000 (16.5) | 6 100 (17.5) |
| Germany | | | | |
| FRG | 20 000 (36) | 20 100 (33.5) | 16 000 (29.5) | 11 700 (33.5) |
| GDR ^b | 2 700 (5) | 3 100 (5) | 3 000 (5.5) | 700 (2) |
| Italy | 3 100 (5.5) | 3 900 (6.5) | 6 700 (12.5) | 4 400 (12.5) |
| Spain | 3 100 (5.5) | 3 100 (5) | 5 100 (9.5) | 3 300 (9.5) |
| Switzerland | 400 (1) | 500 (1) | 600 (1) | 200 (0.5) |
| Total | 55 500 | 60 100 | 54 400 | 34 900 |

^a Belgium, Luxemburg, The Netherlands. ^b These values are now considered as strongly underestimated. ^c Percentage of the nation's emissions.

butions from Germany, France and Italy were rather similar (Table 5).

We have no detailed information on the contribution from the different source categories (combustion of fossil fuels such as coal and oil, metal production, refuse incineration, ...) in the 1960s except for Switzerland [33,34]. In this last country, anthropogenic Pb in the 1960s originated mainly from Pb alkyl additives in gasoline (about 60–70% of the total) while the rest originated from industry, especially non ferrous metal and steel production. For Cd and Zn, virtually all the emissions originated from refuse incineration and non ferrous metal and steel industry. These figures are similar to those given for

that country for 1979. It is then reasonable to assume that as a first approach the relative contributions from the different source categories in the 1960s did not differ too much from those in 1979 given in detail in Ref. [32].

Of particular relevance for metal deposition to Mont Blanc ice is Italy and especially northern Italy. Investigation of Pb isotopes in our samples indeed point back to northern Italy as a major contributor for Pb [35]. Emissions data for Italy show that the relative contributions from the different source categories did not differ significantly from the average situation in Western Europe in the 1960s.

We are not aware of any detailed data on monthly

Table 7
Cd emissions to the atmosphere from selected European countries [15,32]

| | Cd emissions to the atmosphere (t/yr) | | | |
|----------------------|---------------------------------------|----------|------------|------------|
| | 1960 | 1965 | 1970 | 1979 |
| Austria | 30 (2) ^c | 30 (2) | 20 (2) | 10 (1) |
| Benelux ^a | 420 (31) | 400 (29) | 280 (28) | 260 (24.5) |
| France | 190 (14) | 250 (18) | 110 (11) | 170 (16) |
| Germany | | | | |
| FRG | 520 (38) | 480 (35) | 310 (30.5) | 330 (31) |
| DDR ^b | 70 (5) | 80 (6) | 70 (7) | 40 (4) |
| Italy | 50 (3.5) | 50 (3.5) | 90 (9) | 120 (11.5) |
| Spain | 80 (6) | 80 (6) | 120 (12) | 130 (12) |
| Switzerland | 5 (0.5) | 6 (0.5) | 7 (0.5) | 1 (0.1) |
| Total | 1365 | 1376 | 1007 | 1061 |

^a Belgium, Luxemburg, The Netherlands. ^b These values are now considered as strongly underestimated. ^c Percentage of the nation's emissions.

Table 8

Mn and Cu emissions to the atmosphere from selected European countries in 1979 [32].

| | Emissions to the atmosphere in 1979 (t/yr) | |
|----------------------|--|-----------|
| | Cu | Mn |
| Austria | 150 (3.5) ^c | 200 (3) |
| Benelux ^a | 750 (17.5) | 1100 (17) |
| France | 450 (10.5) | 1200 (19) |
| Germany | | |
| FRG | 1550 (36) | 2050 (32) |
| GDR ^b | 400 (9.5) | 450 (7) |
| Italy | 400 (9.5) | 900 (14) |
| Spain | 550 (13) | 450 (7) |
| Switzerland | 20 (0.5) | 25 (1) |
| Total | 4270 | 6375 |

^a Belgium, Luxembourg, The Netherlands. ^b These values are now considered as strongly underestimated. ^c Percentage of the nation's emissions.

emissions which could allow to assess the seasonal pattern in heavy metal emissions to the atmosphere. It is however likely that the situation strongly differs from one source category to another. For sources such as road traffic (especially in the Alpine valleys), refuse incineration and metal production, emissions are probably rather evenly distributed throughout the year. For emissions linked to energy production, on the other hand, it is likely that emissions during the 1960s peaked during winter. During that decade indeed, the contribution from nuclear power plants was still very minor in Western Europe and energy production was massively obtained through classical thermal power plants which were responsible for very significant emissions of heavy metals.

3.4. Meteorological versus source parameters

From the previous paragraph, it appears that the seasonal patterns in anthropogenic source strength would rather favor enhanced emissions during winter which should result in maxima of heavy metal concentrations in Mont Blanc ice in winter. Clearly it is not what is observed (Figs. 3 and 4). For rock and soil dust contribution, which is important for Cu, Mn and Al, emissions are probably, on the other hand stronger in summer when there are large areas of exposed bare rock and soil in the surrounding mid-altitude areas (which are covered by snow during the

winter). This is probably part of the explanation for enhanced Cu, Mn and Al concentrations in summer ice.

Air mass back trajectories are an important parameter which must be considered. As discussed above a significant fraction of the 4-day trajectories during spring and summer originate from northern Italy and Central and Eastern Europe, i.e. geographical areas where are emitted important quantities of anthropogenic heavy metals see e.g. Refs. [15,32]. This would rather favor enhanced concentrations in spring and summer ice, which is what is observed. However such a parameter could hardly explain the enormous changes in concentrations which are observed in the ice. This is confirmed by the fact that very large changes are observed in the ice for Cu, Mn and Al, i.e. metals for which natural sources are dominant. Clearly, it indicates that source parameters are not sufficient to explain the very large seasonal variations observed in the ice.

A key parameter to explain the observed seasonal variations in the ice is obviously the changing vertical structure of the regional troposphere. Simplifying the meteorology, in winter and early spring, precipitation in the western part of the Alps is associated to frontal systems mainly arriving from the west, southwest or southeast, while in late spring and summer, snowfalls on alpine relief are mainly caused by convective stormy systems, which play an important role in the vertical exchange between the boundary layer and the free troposphere. Winter times are characterized by stable low altitude thermal inversions which strictly limit the transportation of ground emitted pollutants to high altitude locations such as the summit areas of Mont Blanc [36–38]. The only exceptions are very infrequent meteorological situations with warm wind (called 'foehn') which can blow from the southeast during short time periods. During winter the high altitude areas of the Alps are then very little influenced by local or even regional anthropogenic emissions. Winter air in this areas rather represents continental background conditions. It is a key parameter to understand why the measured concentrations in winter ice are extremely low (they approach the concentrations found in Greenland snow for the same period, see Table 3).

The situation is very different during the rest of the year: the meteorological situation is indeed of-

ten characterized by important vertical exchanges between the boundary layer and the high altitude locations such as Mont Blanc. It allows pollutants to reach easily high altitude locations with probably significant contributions from local or regional sources. This is certainly one of the main factors responsible for the high concentrations observed in summer ice.

It appears therefore that the vertical extension of the continental boundary layer is one of the most important controlling factors of the air and precipitation quality in the high altitude areas in the Alps.

Since concentrations in summer ice are likely to be directly influenced by local emissions in the surrounding valleys, it is interesting to compare summer concentrations in the ice deposited before the opening of the Mont Blanc road tunnel (Fig. 3) with those observed for ice dated from after the opening of the tunnel (Fig. 4). No clear differences are observed (mean summer concentrations: 1960/61: 6700 pg/g, 1967: 5750 pg/g) which suggests that the increase in the traffic has not significantly influenced precipitation quality in the summit areas of the Mont Blanc range during the late 1960s. The tunnel was opened to road traffic in July 1965 and the traffic continuously increased during the following years. In 1967, about 540 000 automobiles and 60 000 trucks went through the tunnel. A large fraction of the automobiles were gasoline powered vehicles which used leaded fuel. Both in 1967 and 1960, Pb concentration in leaded gasoline was 0.6 g/l in France and Italy. The increase in the traffic in the Chamonix and Aoste valleys (see Fig. 2) linked with the opening of the tunnel has then certainly led to a pronounced increase in local Pb emissions at ground level. Clearly, this is not seen in high altitude ice even in summer when meteorological conditions are not characterized by thermal inversions. For Zn, Cu and Cd there was probably an increase in the emissions because of the increasing traffic of trucks powered by diesel engines. Again, this is not seen in high altitude ice.

Any clear assessment of the impact of the tunnel road traffic will however require that further investigations are made. Especially, it will be very interesting to measure ethyl and methyl Pb compounds in the ice to evaluate the impact from Pb alkyl additives in gasoline used in automobile traffic in the surrounding valleys especially on the Mont

Blanc tunnel highway. Also, it will be of high interest to investigate the isotopic composition of Pb found in the ice to help to identify the different contributions for this toxic metal. Finally, the analysis of more recent snow and ice will be a priority to assess contamination in Platinum, Palladium and Rhodium which result from the abrasion and deterioration of the catalytic exhaust pipes which are increasingly used for new cars and can be useful to see the effects of the abatements measures taken to reduce the emissions.

Acknowledgements

This work was supported in France by the Institut Universitaire de France, the Ministry of the Environment, the Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, the Institut National des Sciences de l'Univers, and the University Joseph Fourier of Grenoble. In Italy, this study was performed in the framework of the Projects on Environmental Contamination and Glaciology and Paleoclimatology of the Italian Antarctic National Research Program. It was financially supported by ENEA through cooperation agreements with the Universities of Venice and Milan. In Russia, it was supported by the Russia Academy of Science, the International Science Foundation (Grant NKZ-000/300) and a CNRS–Russia Academy of Science Exchange Program. Field sampling was supported by Région Rhône Alpes and the Ministry of the Environment (Environment Program of CNRS). We thank R.J. Delmas, S. Hong, A. Manouvrier and C. Rado for their very kind participation in ice drilling, P. Cescon and G. Scarponi for their involvement in this study and J. Jouzel and M. Stievenard for performing the $\delta D_{\text{‰}}$ measurements. [FA]

References

- [1] C.F. Boutron, J.P. Candelone, S. Hong, Past and recent changes in the large-scale tropospheric cycles of lead and other heavy metals as documented in Antarctic and Greenland snow and ice: A review, *Geochim. Cosmochim. Acta* 58 (1994) 3217–3225.
- [2] C.F. Boutron, Historical reconstruction of the Earth's past atmospheric environment from Greenland and Antarctic

- snow and ice cores, *Environ. Rev.* 3 (1995) 1–28.
- [3] S. Hong, J.P. Candelone, C.C. Patterson, C.F. Boutron, Greenland ice evidence of hemispheric lead pollution two millennia ago by Greek and Roman civilisations, *Science* 265 (1994) 1841–1843.
- [4] S. Hong, J.P. Candelone, C.C. Patterson, C.F. Boutron, History of ancient copper smelting pollution during Roman and medieval times recorded in Greenland ice, *Science* 272 (1996) 246–249.
- [5] K.J.R. Rosman, W. Chisholm, S. Hong, J.P. Candelone, C.F. Boutron, Lead from Carthaginian and Roman Spanish mines isotopically identified in Greenland ice dated from 600 BC to 300 AD, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 3413–3416.
- [6] J.P. Candelone, S. Hong, C. Pellone, C.F. Boutron, Post Industrial Revolution changes in large-scale atmospheric pollution of the northern hemisphere by metals as documented in Greenland snow and ice, *J. Geophys. Res.* 100 (1995) 16605–16616.
- [7] C.F. Boutron, U. Görlach, J.P. Candelone, M.A. Bolshov, R.J. Delmas, Decrease in anthropogenic lead, cadmium and zinc in Greenland snows since the late 1960s, *Nature* 353 (1991) 153–156.
- [8] K.J.R. Rosman, W. Chisholm, C.F. Boutron, J.P. Candelone, U. Görlach, Isotopic evidence for the source of lead in Greenland snows since the late 1960s, *Nature* 362 (1993) 333–334.
- [9] K.J.R. Rosman, W. Chisholm, C.F. Boutron, J.P. Candelone, S. Hong, Isotopic evidence for changes in the concentration of lead in Greenland snow between 1960 and 1988, *Geochim. Cosmochim. Acta* 58 (1994) 3265–3269.
- [10] R. Lobinski, C.F. Boutron, J.P. Candelone, S. Hong, J. Szpunar-Lobinska, F.C. Adams, Present century snow core record of organolead pollution in Greenland, *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 1467–1471.
- [11] D. Wagenbach, U. Görlach, K. Haffa, H.G. Junghans, K.O. Munnich, U. Schotterer, A long term aerosol deposition record in a high altitude alpine glacier, paper presented at the WMO Technical Conference on Observation and Measurement of Atmospheric Contaminants, Vienna, Austria, 17–21 October 1983.
- [12] F.M. Batifol, C.F. Boutron, Toxic metals and metalloids in high altitude glaciers snow and ice, in: B. Versino, G. Angeletti (Eds.), *Proc. of Third European Symp. on Physico-chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants*, Varese, Italy, 10–12 April, D. Reidel, Dordrecht, 1984, pp. 471–479.
- [13] F.M. Batifol, C.F. Boutron, Atmospheric metals in high altitude surface snow from Mont Blanc, French Alps, *Atmos. Environ.* 18 (1984) 2507–2515.
- [14] C. Vincent, M. Vallon, F. Pinglot, M. Funk, L. Reynaud, Snow accumulation and ice flow at Dôme du Goûter (4300 m) (Mont-Blanc area), *J. Glaciol.* in press, 1998.
- [15] J.M. Pacyna, Emission factors of atmospheric Cd, Pb and Zn for major source categories in Europe in 1950 through 1985. Rep. OR 30-91, Norwegian Institute for Air Research, Lilleström, 1991.
- [16] R. Bouscaren, Inventaire des émissions dans l'atmosphère de composés persistants potentiellement dangereux, Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique, avril 1996.
- [17] J.P. Candelone, S. Hong, C.F. Boutron, An improved method for decontaminating polar snow and ice cores for heavy metals analysis, *Anal. Chim. Acta* 229 (1994) 9–16.
- [18] C.F. Boutron, A clean laboratory for ultralow concentration heavy metals analysis, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 337 (1990) 482–491.
- [19] C. Barbante, T. Bellomi, G. Mezzadri, P. Cescon, G. Scarponi, C. Morel, S. Jay, K. Van de Velde, C. Ferrari, C.F. Boutron, Direct determination of heavy metals at picogram per gram levels in Greenland and Antarctic snow by double focusing inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectros.* 12 (1997) 925–931.
- [20] U. Görlach, C.F. Boutron, Preconcentration of lead, cadmium, copper and zinc in water at the pg/g level by non-boiling evaporation, *Anal. Chim. Acta* 236 (1990) 391–398.
- [21] M.A. Bolshov, S.N. Rudnev, J.P. Candelone, C.F. Boutron, S. Hong, Ultratrace determination of Bi in Greenland snow by laser atomic fluorescence spectrometry, *Spectrochim. Acta* 49B (1994) 1445–1452.
- [22] C.P. Ferrari, K. Van de Velde, S. Hong, C.F. Hong, Biogenic, rock and soil dust, volcanic, and anthropogenic bismuth in Central Greenland recent snow and ancient ice, to be submitted to *Earth Planet. Sci. Lett.*
- [23] W. Chisholm, K.J.R. Rosman, J.-P. Candelone, C.F. Boutron, M.A. Bolshov, Measurements of bismuth at pg·g⁻¹ concentrations in snow and ice samples by thermal ionisation mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 347 (1997) 351–358.
- [24] J.O. Nriagu, A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals, *Nature* 338 (1989) 47–49.
- [25] J.O. Nriagu, J.M. Pacyna, Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals, *Nature* 333 (1988) 134–139.
- [26] R.A. Duce, Sources, distributions and fluxes of mineral aerosols and their relationship to climate, in: R.J. Charlson, J. Heitzenberg (Eds.), *Aerosol Forcing of Climate*, Wiley, New York, 1995, pp. 43–72.
- [27] G. Lambert, M.-F. Le Cloarec, M. Pennesi, Volcanic output of SO₂ and trace metals: A new approach, *Geochim. Cosmochim. Acta* 52 (1988) 39–42.
- [28] M. De Angelis, A. Gaudichet, Saharan dust deposition over Mont Blanc (French Alps) during the last 30 years, *Tellus* 43 (1991) 61–75.
- [29] C. Moulin, C.E. Lambert, F. Dulac, U. Dayan, Control of atmospheric transport of dust from North Africa by the North Atlantic oscillation, *Nature* 387 (1997) 691–694.
- [30] K.H. Wedepohl, The composition of the continental crust, *Geochim. Cosmochim. Acta* 59 (1995) 1217–1232.
- [31] F. Maupetit, R.J. Delmas, Snow chemistry of high altitude glaciers in the French Alps, *Tellus* 46B (1994) 304–324.
- [32] J.M. Pacyna, Estimation of the atmospheric emissions of

- trace elements from anthropogenic sources in Europe, *Atmos. Environ.* 18 (1984) 41–50.
- [33] Bundesamt für Umweltschutz, Switzerland, vom menschen verursachte Schadstoff-emissionen in der Schweiz 1950–2010. Bern, Dezember 1987, Schriftreihe Umweltschutz Nr. 76, Dokumentationsdienst, Bundesamt für Umweltschutz, 3003 Bern, 1987.
- [34] Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Switzerland, vom menschen verursachte Schadstoff-emissionen in der Schweiz 1900–2010. Bern, 1985, Schriftreihe Umweltschutz Nr. 256, Dokumentationsdienst, Bundesamt für Umweltschutz, 3003 Bern, 1995.
- [35] K.J.R. Rosman, C. Vinh Ly, K. Van de Velde, C.F. Boutron, unpublished data.
- [36] S. Anquetin, C. Guilbaud, J.P. Chollet, The formation and destruction of inversion layers within a deep valley, *J. Appl. Meteor.* in press, 1998.
- [37] S. Anquetin, C. Guilbaud, J.P. Chollet, A preliminary study of the dispersion of a passive pollutant in a complex mountainous area, submitted to *Atmos. Environ.* 1998.
- [38] F. Maupetit, D. Wagenbach, P. Weddeling, R.J. Delmas, Seasonal fluxes of major ions to a high altitude cold alpine glacier, *Atmos. Environ.* 29 (1995) 1–9.

3.4. Principaux résultats

Des variations saisonnières importantes dans les concentrations de métaux lourds ont été observés dans la glace. Les ratios été/hiver pour les deux années sont données sont donnés dans le tableau ci-après.

| Concentration estivale/concentr ation hivernale | Pb | Zn | Cu | Cd | Bi | Mn | Al |
|---|------|------|------|------|-----|-----|-----|
| 1960/61 | ~180 | ~330 | ~850 | ~120 | ~90 | ~32 | ~10 |
| 1967/68 | ~75 | ~40 | ~90 | ~60 | ~10 | ~19 | ~10 |

Tableau 3.1: Rapport des concentrations été/hiver dans la glace des années 1960 au Mont Blanc.

Les concentrations hivernales sont comparables à celles observées au Groenland Central, alors que les concentrations estivales sont fortes, en moyennes deux ordres de grandeur supérieurs. Il est important de noter toutefois que l'amplitude des variations est différente d'un métal à un autre. Ainsi le Pb, Zn, Cu, Cd et dans une moindre mesure le Bi et le Mn accusent des variations les plus importantes. Il s'agit là de métaux pour lesquels l'influence des sources anthropiques est dominante.

Nous avons étudié les différentes sources (naturelles et anthropiques) pour chaque métal au cours de la période couverte par les échantillons et leur importance relative (tableau 3.1).

Considérant les différentes sources, il est improbable que leur importance varie beaucoup au cours de l'année. Les retro trajectoires des masses d'air montrent qu'en hiver la majorité des masses d'air arrivent du secteur Sud-Ouest, Ouest, Nord-Ouest. En été l'origine des masses d'air est nettement plus variée. Il est donc très improbable que ces variations soient liés à un changement d'origines des sources. Le paramètre source ne peut en aucun cas expliquer des variations saisonnières aussi importantes à lui seul. Il est donc évident que le paramètre météorologique joue un rôle essentiel.

En effet, la structure verticale de la troposphère régionale joue un rôle prépondérant dans le transfert des polluants vers les sites de haute altitude. En hiver, des inversions thermiques à basse altitude limitent le transport des polluants vers les hautes altitudes. Les teneurs en métaux lourds dans les précipitations au Mont Blanc reflètent alors le bruit de fond de la pollution atmosphérique en Europe. En été au contraire, des échanges vigoureux entre la couche limite et les hautes altitude sont fréquents et permettent aux polluants émis localement d'atteindre les sites de haute altitude des Alpes.

CHAPITRE 4

VARIATIONS A LONG

TERME POUR LE Cd, Cu,

Zn, Mn ET Al

4.1. Introduction

Nous avons étudié les variations à long terme pour le Cd, Cu, Zn, Mn et Al. Les échantillons du Mont Blanc couvrent une période d'environ deux cent ans, soit du début de la Révolution Industrielle jusqu'au début des années 1990. Nous avons analysé 74 échantillons par deux techniques analytiques différentes (GFAAS et DF ICP MS MN) pour le Cd, Cu et le Zn et uniquement par GFAAS pour le Mn et Al. Nous avons tenté d'interpréter les changements observés dans les concentrations en fonction des données concernant les sources naturelles et anthropiques de ces métaux. Nous disposons aussi de 48 échantillons du Colle Gnifetti : 22 échantillons proviennent d'une carotte forée en 1982, les autres 26 d'une carotte forée au même endroit en 1994. Ces échantillons couvrent une période plus longue (de 1994 à fin XVII^{ème} siècle), par contre le profil est non continu car pour le XIX^{ème} siècle, par exemple, nous ne disposons que de deux échantillons. Les résultats obtenus pour la neige et glace du Mont Blanc ont été publiés dans un journal à referee : « *Geophysical Research Letters* ». En ce qui concerne les résultats obtenus pour le Colle Gnifetti, nous les avons donnés dans ce manuscrit (section 4.5.), mais ils n'ont pas encore fait l'objet d'une publication. Dans la section 4.5., nous avons aussi comparé le profil du Colle Gnifetti avec celui du Mont Blanc.

4.2. Résumé

Le Cd, Cu, Zn, Mn et Al ont été analysés dans la neige et glace déposées dans un site de haute altitude dans les Alpes Franco - Italiennes au cours des deux derniers siècles. Ces données fournissent les premiers profils temporels montrant les variations des teneurs en métaux lourds depuis la Révolution Industrielle dans les neiges et glaces des régions non polaires. Pour tous ces métaux, les concentrations ont augmentées de façon significative jusqu'aux années soixante. Pour le Cd et le Zn, les concentrations diminuent au cours des décennies suivantes. L'amplitude et le moment des augmentations et diminutions observées diffèrent cependant d'un métal à un autre. Les changements observés sont comparés avec les données disponibles pour les émissions anthropiques européennes (mais qui restent limitées).

4.3. *A two hundred years record of atmospheric cadmium, copper, zinc, manganese and aluminium concentrations in high altitude ice from the French-Italian Alps.*

**A TWO HUNDRED YEARS RECORD OF ATMOSPHERIC CADMIUM,
COPPER AND ZINC CONCENTRATIONS IN HIGH ALTITUDE SNOW
AND ICE FROM THE FRENCH-ITALIAN ALPS**

Katja P. Van de Velde¹, Claude F. Boutron^{1,2,*}, Christophe P. Ferrari^{1,3}, Ann-Laure Moreau¹, Robert J. Delmas¹, Carlo Barbante^{4,5} and Tania Bellomi⁴

¹ Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement du CNRS, 54 rue Molière, B. P. 96, 38402 Saint Martin d'Hères, France.

² Unités de Formation et de Recherche de Mécanique et de Physique, Université Joseph Fourier de Grenoble (Institut Universitaire de France), B.P. 68, 38041 Grenoble, France.

³ Institut des Sciences et Techniques de Grenoble, Université Joseph Fourier de Grenoble, 28 Avenue Benoît Frachon, B.P. 53, 38041 Grenoble, France.

⁴ Dipartimento di Scienze Ambientali, Università Ca Foscari di Venezia, Dorsoduro 2137, 30123 Venezia, Italia.

⁵ Centro di Studio sulla Chimica e le Tecnologie per l'Ambiente-CNR, Dorsoduro 2137, 30123 Venezia, Italia.

* Corresponding author. Phone : 33.4.76.82.42.00; fax : 33.4.76.82.42.01; e-mail: boutron@glaciog.ujf-grenoble.fr

*Submitted to "Geophysical Research Letters on October 30, 1998
Revised version submitted on April 9, 1999*

Abstract

Cd, Cu and Zn have been measured using ultraclean procedures in snow and ice deposited at a high altitude location in the French /Italian Alps during the past two centuries. These data provide the first time series of changes in the occurrence of heavy metals in ice and snow from temperate regions since the Industrial Revolution. Concentrations are constant until the end of the nineteenth century. Then they increase by 10, 15 and 30 fold for Cu, Cd and Zn, respectively, from 1900 and the 1970s. During the following two decades Cd and Zn concentrations then decrease whilst Cu continues to increase. These temporal changes are compared with changes in emissions in Western Europe.

Key words index : Cd, Cu, Zn, snow, ice, Alps, European pollution.

Introduction

Changes in the concentrations of cadmium (Cd), copper (Cu) and zinc (Zn) in snow and ice deposited in central Greenland since the Industrial Revolution were measured by *Candelone et al.* [1995]. These measurements showed a pronounced increase in pollution levels in the Northern Hemisphere from the second half of the 18th century extending to the 1970s. In the decades which followed, pollution levels decreased as a consequence of the abatement measures which were taken in various countries of the Northern Hemisphere.

Similar data are presently not available for snow and ice fields from temperate areas which is surprising since these glaciers are close to populated and industrialized areas. Such data has considerable potential for assessing past and recent changes in atmospheric heavy metals on a regional scale in mid latitude areas especially in Europe, Northern America and Asia.

We present here comprehensive data on changes in Cd, Cu and Zn concentrations in high altitude snow and ice from the French/Italian Alps dating from the Industrial Revolution to present.

Field sampling and age assignment

The sampling site was located at an altitude of 4250 m, about 1.5 km North West of the summit of Mont Blanc, in the French/Italian Alps [*Vincent et al.*, 1997]. Glaciological parameters for the site are as follows: the mean annual temperature is -11°C , the mean snow accumulation rate is $3.5 \text{ m H}_2\text{O yr}^{-1}$, the bedrock depth is 140.5 m and the firn/ice transition is observed at a depth of $\sim 60 \text{ m}$. A 140.5 m snow/ice core (diameter 10.5 cm) was electromechanically drilled in June 1994. The inside of the drill was coated with Teflon[®] (PTFE) to minimize contamination and the core was handled by operators wearing clean room garb and shoulder length polyethylene gloves. A series of shallow samples were also obtained from a 1.2 m snow pit using acid-cleaned low density polyethylene (LDPE) tubes. All

samples were brought back frozen to the laboratory, individually packed in double sealed polyethylene bags.

The core was dated with good precision down to a depth of about 115m (year 1930) by combining a snow/ice flow model and reference levels from atmospheric nuclear weapon tests and the Chernobyl accident [*Vincent et al.*, 1997]. Below 115 m, the age assignment was much less precise. It was based on the model and preliminary methane measurements (*J. Chappellaz and R. Blanchard*, personal communication). The results indicate that the ice at 140 m was older than 200 years. The thickness of the annual layers decreases from $\sim 7 \text{ m}$ at the surface to $\sim 1 \text{ m}$ at 100 m and $\sim 6 \text{ cm}$ at 135 m.

Laboratory analysis

We analyzed heavy metals in thirty core sections whose depths ranged from 17.4 m to 136.6 m. The length of the sections was typically 60-70 cm, a full cross section was available. Each section was mechanically decontaminated to remove the contaminated outside veneer layers leaving an uncontaminated cylindrical inner part. Four successive veneer layers were chiseled from the outside to the inside using ultraclean procedures described elsewhere [*Candelone et al.*, 1994]. Each of the thirty inner parts so obtained were cut into three $\sim 20 \text{ cm}$ long parts, except for one very long section which was divided into five parts.

Each veneer layer, central part and pit sample was analyzed. The samples were melted at room temperature in a clean room [*Boutron*, 1990]. Cd, Cu and Zn were analyzed by Double Focusing Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with micro concentric nebulisation (DF-ICP-MS-MN) [*Barbante et al.*, 1997, 1999], and/or by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GFAAS) with or without preconcentration [*Görlach and Boutron*, 1990]. In most cases there was a good agreement between the two analytical techniques (the correlation coefficient was 0.66 for Cd, 0.97 for Cu and 0.98 for Zn, for the 74 samples analyzed with both techniques). The measurement precision was between 5 and 15%.

In order to make sure that metal concentrations measured in the inner parts of the core sections did represent the original concentration in the snow or ice, profiles of Cd, Cu and Zn concentration from the outside to the center of the sections were established. Good plateaus were obtained in the central parts of the cores in most cases indicating that the interior of these cores were free from contamination. In some cases, however, a continuous decrease of the concentrations from the outside to the center was observed: the concentration values in the inner parts were then considered in these cases as only upper limits of the original concentrations in the snow and ice.

Presentation of the data

Altogether, Cd, Cu and Zn concentrations were measured in 104 depth intervals from the surface (year 1994) to 136.6 m (year 1778). In order to identify the long-term time trends from the eighteenth century to present, we have summed the individual data points over periods of 1 - 3 years to compensate for the pronounced seasonal variations in concentrations which are observed in Mont Blanc snow and ice [*Van de Velde et al.*, 1998]. The results are shown in Fig. 1. To our knowledge, these are the first time series of long term changes in

heavy metal concentrations in ice and snow from non polar regions since the Industrial Revolution to be reported.

Fig. 1 suggests that there has been no clear increase in Cd, Cu and Zn concentrations in Mont Blanc ice from the Industrial Revolution to the end of the nineteenth century, with mean values of 1.4 pg/g for Cd, 18 pg/g for Cu and 160 pg/g for Zn. Pronounced changes are then observed during the twentieth century. For Cu, Fig. 1 indicates a clear increase of the concentrations by ~ 10 fold until present. For Cd and Zn, Fig. 1 also shows a clear increase until the 1970s (by ~ 30 and 15 fold, respectively), by it is followed by a decrease during the last two decades (by ~ 2 and 3 fold, respectively).

An important regional event which took place in July 1965 was the opening of the Mont Blanc road tunnel linking France and Italy. Approximately 540000 trucks and 870000 automobiles passed through the tunnel in 1980. Obviously, it had no clear effect on Cd, Cu and Zn concentrations in high altitude Mont Blanc snow, Fig. 1. From the 1960s onward, there has even been a decline in Cd and Zn concentrations in the snow despite the enormous increase in the truck and automobile traffics in the Chamonix and Aoste valleys at the bottom of the Mont Blanc range.

Comparison with Greenland

The only snow and ice time series for the Northern Hemisphere to which our data can be compared are those which were obtained for the years 1773-1991 by *Candelone et al* [1995] from the analysis of snow cores drilled at Summit (altitude 3238 m) in central Greenland. The mean concentrations observed at Summit for eighteenth century ice were 0.27 pg/g for Cd, 2.8 pg/g for Cu and 16 pg/g for Zn, which are only 5 to 10 fold lower than at Mont Blanc. The difference is however much more pronounced for snow from the 1960s and 1970s where the concentrations are 20 - 30 fold lower.

Both the Mont Blanc and Greenland show strongly enhanced values in the twentieth century compared with the nineteenth and eighteenth centuries. For Cd and Zn, the concentrations reached a maximum around the 1960-1970s then declined. For Cu on the other hand, the slight decrease of the concentrations since the 1970s observed by *Candelone et al.* [1995] is not seen at Mont Blanc.

Contribution from natural sources

Al concentrations measured in the samples by GFAAS (range : 0.65-410 ng/g) can be used as an index to evaluate rock and soil contribution for Cd, Cu and Zn. Anthropogenic inputs for Al remain indeed extremely small for high altitude locations in the Alps since possible emissions from industrial activities such as electro-metallurgy are rather limited and are in the form of large size particles which mainly deposit within short distances of the factories [*E. Nordheim, European Aluminium Association*, personal communication].

We have used the mean metal/Al ratios for crustal material given in *Wedepohl* [1995]. As shown in Table 1, rock and soil dust generally represents less than ~25% of measured concentrations, with the exception of Cu from the eighteenth and nineteenth centuries.

Other possible natural sources of heavy metals in Mont Blanc snow and ice were discussed by *Van de Velde et al.* [1998]. They concluded that the combined contribution from the different natural sources cannot explain the observed excesses. A very large fraction of the excess is therefore associated with European anthropogenic sources, especially for Cd and Zn.

The 53.7-54.1 m section dated on spring 1981 was characterized by the presence of a conspicuous layer with an orange-brown color. As shown in Table 2, very high concentrations were observed in that layer, with higher percentage of crustal material than in the other sections dated from the 1970-1980s. It is probably the consequence of the fallout of Saharan dust [*Moulin et al.*, 1997; *De Angelis and Gaudichet*, 1991] which was transported from Northern Africa to the Alps.

Anthropogenic inputs

Western Europe is the main source area for anthropogenic heavy metals in the French-Italian Alps [*Négrel and Roy*, 1998]. The Cd and Zn time series of European emissions to the atmosphere are available in the literature [*Olendrzynski et al.*, 1996]. Unfortunately, they are only for the past four decades. Fig. 2a shows changes in emissions in Western Europe (Benelux, France, Germany, Italy, Portugal, Spain, Switzerland and the United Kingdom) during that period. The only longer time series available is for Switzerland [*BUWAL*, 1995]. Fig. 2b shows changes in Swiss Cd and Zn emissions to the atmosphere since the beginning of the twentieth century. For recent decades, Cd and Zn changes in Mont Blanc snow and ice are in good agreement with changes in Swiss emissions. They peak at the same time and the amplitude of the recent decrease is similar. The amplitude of the increase from the beginning of the twentieth century onward is however one order of magnitude higher in Mont Blanc snow and ice than for Swiss emissions. It could be due to the fact that Swiss emissions are probably responsible for only a small portion of anthropogenic inputs to Mont Blanc. Major contributors are indeed Germany, the Benelux, France, Northern Italy and Spain [*Olendrzynski et al.*, 1996].

For Cu, we were unable to find comprehensive time series of anthropogenic emissions to the atmosphere in Western Europe, but there are data on the history of worldwide anthropogenic emissions [*Nriagu*, 1996]. They indicate a continuous increase in emissions from the 1850s to the ~1980s, probably followed by a slight decrease during the last decades. This is rather different from what is seen at Mont Blanc, Fig.1, which is mainly influenced by Western European emissions whose historical changes might be different.

Conclusions

The data presented here provide a very interesting insight into changes in regional scale atmospheric pollution in Western Europe. It will be of interest to extend this study to various other heavy metals such as Hg, Sb, As and U. Also, it would be interesting to find other high altitude locations in the Alps which could provide undisturbed ice time series going back to the Renaissance or Medieval times.

Acknowledgements

This work was supported in France by the Institut Universitaire de France, the Ministry of the Environment, the Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie, the Institut National des Sciences de l'Univers, the University Joseph Fourier of Grenoble and the Région Rhône Alpes. In Italy, it was performed in the framework of the Projects on Environmental Contamination and Glaciology and Paleoclimatology of the Italian Antarctic National Research Program. It was financially supported by ENEA through cooperation agreements with the Universities of Venice and Milan. It was also supported by the Galileo french-italian exchange program. We thank S. Hong, A. Manouvrier and C. Rado for their very kind participation in field sampling and P. Cescon and G. Scarponi for their involvement in this study.

References

- Barbante, C., T. Bellomi, G. Mezzadri, P. Cescon, G. Scarponi, C. Morel, S. Jay, K. Van de Velde, C. Ferrari and C.F. Boutron, Direct determination of heavy metals at picogram per gram levels in Greenland and Antarctic snow by double focusing Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectros.* **12**, 925-931, 1997.
- Barbante, C., G. Cozzi, K. Van de Velde, C. Ferrari, C.F. Boutron and P. Cescon, Trace element determination in alpine snow and ice by double focusing Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with micro-concentric nebulization, submitted to *J. Anal. Atom. Spectros.*, 1999.
- Boutron, C.F., A clean laboratory for ultralow concentration heavy metals analysis, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **337**, 482-491, 1990.
- B.U.W.A.L. (Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft), *Vom menschen verursachte schadtstoff-emissionen in der Schweiz 1900-2010*. Bern, Schriftreihe Umweltschutz Nb. **256**. (Dokumentationsdienst, Bundesamt für Umweltschutz, 3003 Bern, Switzerland), 1995.
- Candelone, J.P., S. Hong and C.F. Boutron, An improved method for decontaminating polar snow and ice cores for heavy metals analysis, *Anal. Chim. Acta* **229**, 9-16, 1994.
- Candelone, J.P., S. Hong, C. Pellone and C.F. Boutron, Post-Industrial Revolution changes in large-scale atmospheric pollution of the northern hemisphere by heavy metals as documented in Greenland snow and ice, *J. Geophys. Res.* **100**, 16,605-16,616, 1995.
- De Angelis M. and A. Gaudichet, Saharan dust deposition over Mont Blanc (French Alps) during the last 30 years, *Tellus* **43**, 61-75, 1991.
- Görlach, U. and C.F. Boutron, Preconcentration of lead, cadmium, copper and zinc in water at the pg/g level by non-boiling evaporation, *Anal. Chim. Acta* **236**, 391-398, 1990.
- Moulin, C., C.E. Lambert, F. Dulac and U. Dayan, Control of atmospheric transport of dust from North Africa by the North Atlantic oscillation, *Nature* **387**, 691-694, 1997.
- Négrel, P. and S. Roy, Chemistry of rainwater in the Massif Central (France): a strontium isotope and major element study, *Appl. Geochem.*, in press, 1999.

- Nriagu, J.O. A history of global metal pollution, *Science* **272**, 223-224, 1996.
- Olendrzynski, K., S. Anderberg, J. Bartnicki, J. Pacyna and W. Stigliani, Atmospheric emissions and depositions of cadmium, lead and zinc in Europe during the period 1955-1987, *Environ. Rev.* **4**, 300-320, 1996.
- Van de Velde, K., C.F. Boutron, C. Ferrari, T. Bellomi, C. Barbante, S. Rudnev and M. Bolshov, Seasonal variations of heavy metals in the 1960s Alpine ice : sources versus meteorological factors, *Earth Planet. Sci. Lett.* **164**, 521-533, 1998.
- Vincent, C., M. Vallon, F. Pinglot, M. Funk and L. Reynaud, Snow accumulation and ice flow at Dôme du Goûter (4300m), Mont Blanc, French Alps, *J. Glaciol.*, **43**, 513-521, 1997.
- Wedepohl, K.H., The composition of the continental crust, *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 1217-1232, 1995.

Table 1: Natural contribution from rock and soil dust estimated from Al concentrations, expressed in percentages of the concentrations measured in the snow or ice. The ranges are given in parentheses.

| | Eighteenth and nineteenth centuries | 1960-1991 |
|----|-------------------------------------|----------------|
| Cd | 3.4 (0.5-14) | 0.4 (0.01-2.5) |
| Cu | 36 (17-65) | 11 (3-24) |
| Zn | 14 (2-21) | 5 (0.05-18) |

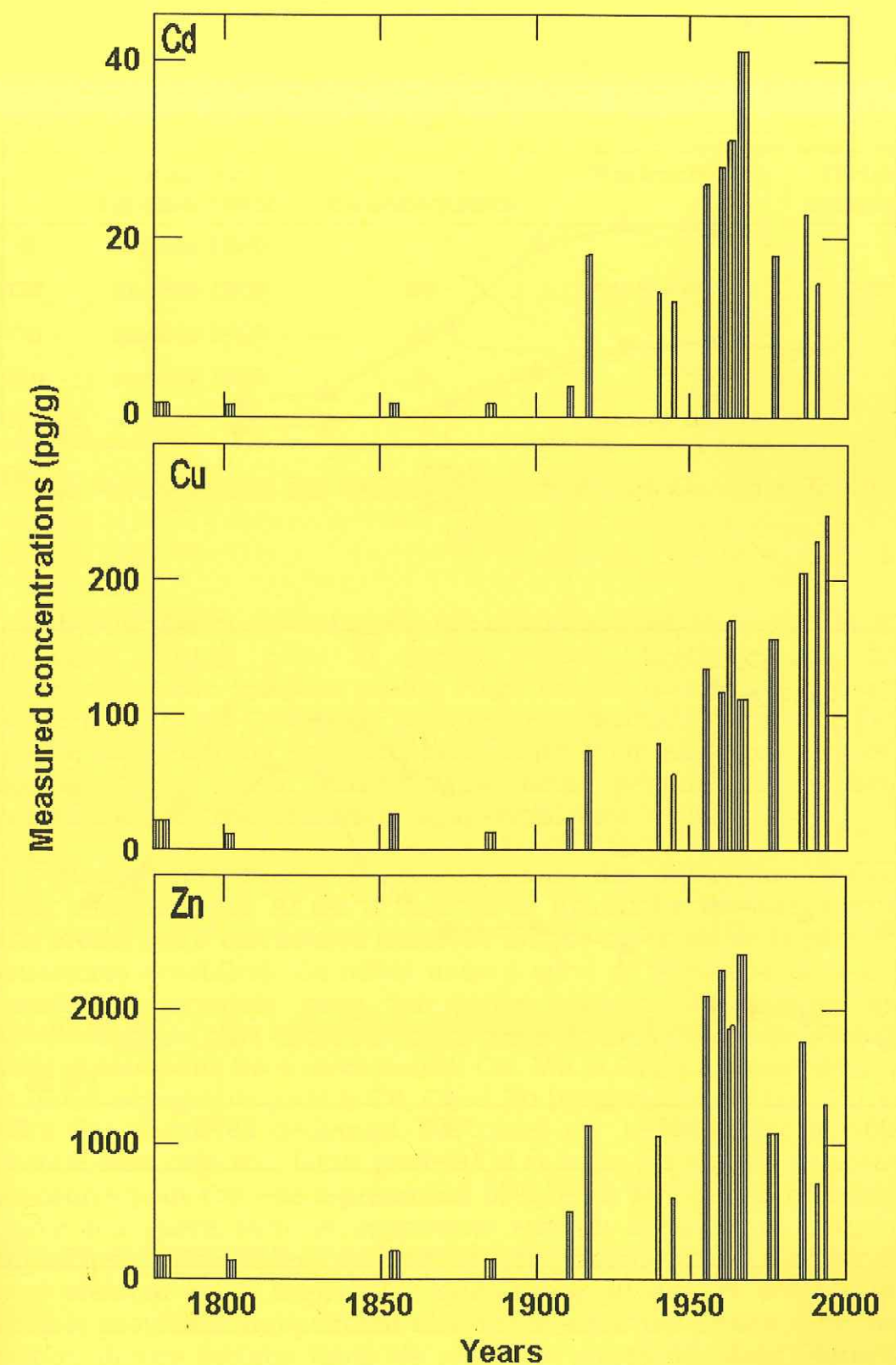
Table 2: 53.7-54.1 m layer dated on spring 1981 : measured concentrations and estimated contribution from rock and soil dust.

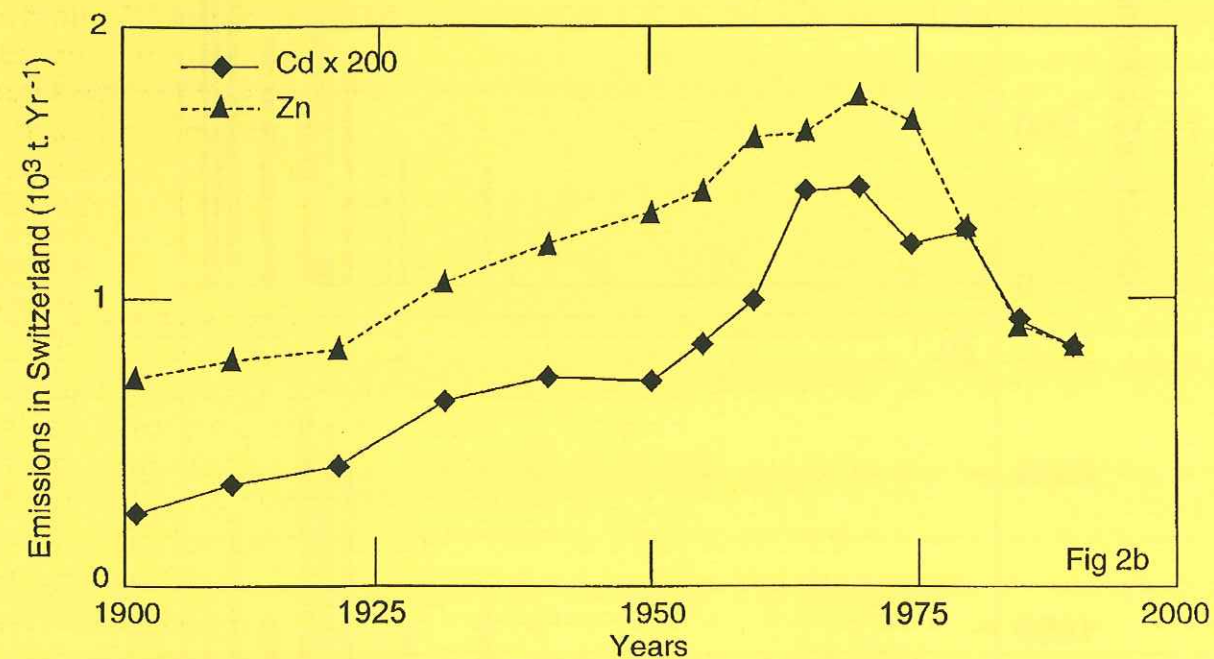
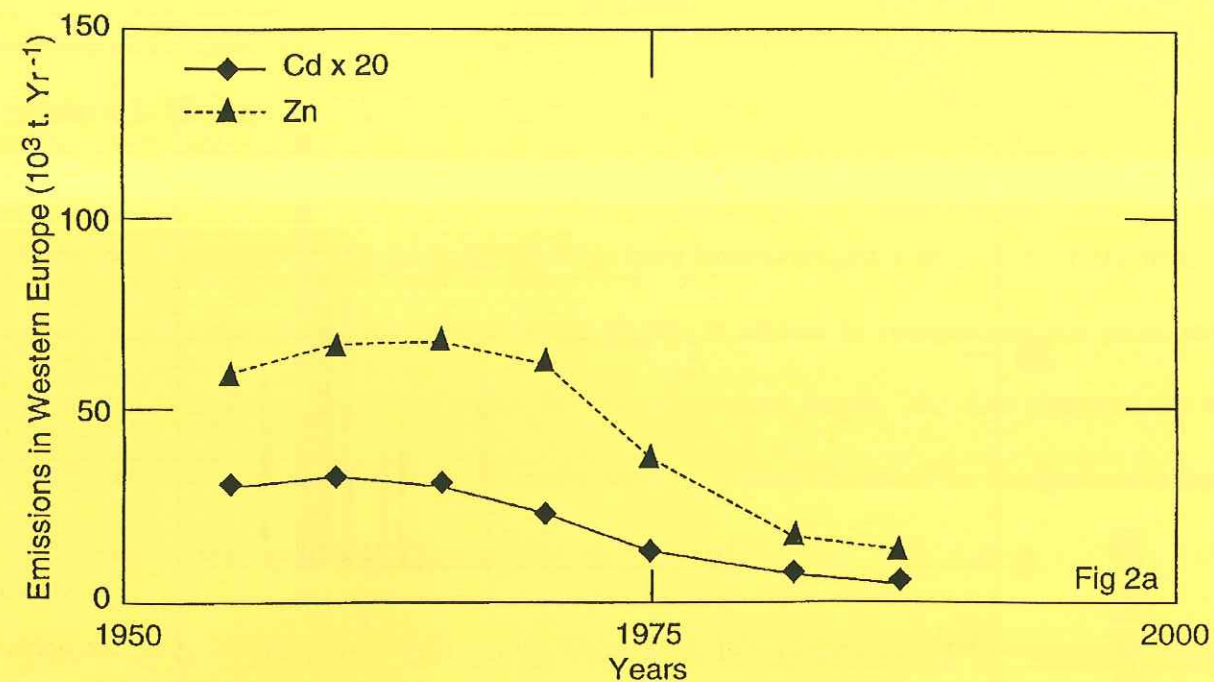
| | Cd | Cu | Zn | Al |
|--|------|-----|-----|------|
| Concentration (ng/g) | 0.05 | 0.8 | 3.1 | 1180 |
| Rock and soil dust contribution (expressed in percent) | 3 | 29 | 25 | 100 |

Figure captions

Figure 1. Changes in Cd, Cu and Zn concentrations in snow and ice deposited at a high altitude site in the French/Italian Alps since the end of the eighteenth century. The individual data obtained for 104 different depth intervals have been averaged over periods of one to three years, giving the rectangles shown in the figure. It allows to compensate for short term (seasonal) variations and better reveal the long term time trends. The data obtained for the 53.7-54.1 m depth interval which was characterized by the presence of an orange-brown layer (see text) were not taken into account here.

Figure 2. (a): Changes in Cd and Zn emissions to the atmosphere in Western Europe (Benelux, France, Germany, Italy, Portugal, Spain, Switzerland and the United Kingdom) from 1955 to 1990. From *Olendrzynski et al.* [1996]. (b): Changes in Cd and Zn emissions to the atmosphere in Switzerland from 1900 to 1990. From *B.U.W.A.L.* [1995]





4.4. Principaux résultats

Nous observons une même tendance générale pour les cinq métaux : les concentrations augmentent de façon significative jusqu'aux années 1960 – 1970, puis se stabilisent ou même diminuent. Le tableau ci-dessous résume les principales tendances de ces changements obtenues à partir de courbes lissées pour les cinq métaux.

| | Début de l'augmentation | Facteur d'augmentation | Maximum | Facteur de décroissance |
|----|-------------------------|------------------------|-----------|-------------------------|
| Al | années 1960 | 2 | - | - |
| Cd | années 1900 | 30 | Années 60 | ~2/3 |
| Cu | années 1900 | 10 | - | - |
| Mn | années 1950 | 3 | - | - |
| Zn | années 1900 | 15 | Années 60 | ~2 |

Tableau 4.1: Evolution des concentrations de Al, Cd, Cu, Mn et Zn au Dôme du Goûter.

Le Cd, Cu et Zn ont aussi été analysés dans les neiges et glaces du Groenland central pour la même période. Il existe des différences importantes entre les deux profils. Ainsi l'augmentation des concentrations débute plus tôt au Groenland pour les trois métaux. Par contre l'amplitude de cette augmentation est moins importante. Pour les deux sites, les maxima pour le Cd et Zn se situent à la même période, et les facteurs de décroissance des concentrations sont semblables.

Nous avons étudiés les contributions des différentes sources. Nous avons considéré que Al est le seul métal (parmi les métaux mesurés dans cette étude) qui a une source naturelle unique au cours de la période étudiée (poussières crustales). Ce métal nous a servi de référence pour calculer la contribution crustale pour les autres métaux. Il apparaît que cette contribution est plus faible au cours des dernières décennies jusqu'au 19^{ème} siècle et cela pour les 4 métaux (Cd, Cu, Mn et Zn). La contribution crustale est quasi négligeable pour le Cd, Cu et Zn (respectivement 0,4 ; 11 et 5%) au cours des dernières décennies. Au cours du 19^{ème} siècle, la contribution crustale était déjà très faible pour le Cd et le Zn (~3 et 14% respectivement), par contre pour Cu, elle représentait 36%. Pour Mn, la contribution de cette source n'a guère varié et représente environ 25%. Etant donné que les poussières continentales représentent une source naturelle importante pour les 4 métaux, il est improbable que l'excès au dessus de la contribution crustale provienne uniquement d'autres sources naturelles. Une importante fraction de ces métaux dans les neiges et glaces du Mont Blanc résultent d'émissions de sources anthropiques, telles que l'industrie métallurgique,

l'industrie électro-métallurgique, l'incinération des déchets, la fabrication d'acier et de fer et la combustion de charbon et de pétrole.

La comparaison entre les évolutions temporelles des émissions anthropiques de Cd et de Zn en Suisse et les concentrations enregistrées dans les neiges et glaces pour ces mêmes métaux montrent des similitudes au niveau de l'allure générale. Les maxima d'émissions et de concentrations se situent aux mêmes périodes. Par contre, au niveau de l'amplitude de l'augmentation, il existe d'importantes différences. Cependant, il faut tenir compte du fait que les émissions Suisses ne sont à priori pas représentatives des émissions d'Europe de l'Ouest. Malheureusement nous n'avons pas pu trouver d'inventaires d'émissions antérieurs à 1955 pour l'Europe de l'Ouest.

4.5. Colle Gnifetti (Mont Rose)

Présentation des données

La figure 4.1 ci-après montre les variations des concentrations du Cd, Cu et Zn, du XVII^{ème} siècle aux années 1990 mesurées dans les neiges et glaces du Colle Gnifetti.

Pour les trois métaux nous observons une augmentation très importante des concentrations au cours de cette période. Les profils font apparaître un maximum pour Cd et Zn mais pas pour Cu. Il n'est pas possible de voir à partir de nos données quand les concentrations commencent à augmenter, puisque nous n'avons aucun échantillon de la période allant de ~1850 à ~1906. A priori le début de cette augmentation se situe vers la fin du XIX^{ème} siècle, début XX^{ème} pour les trois métaux.

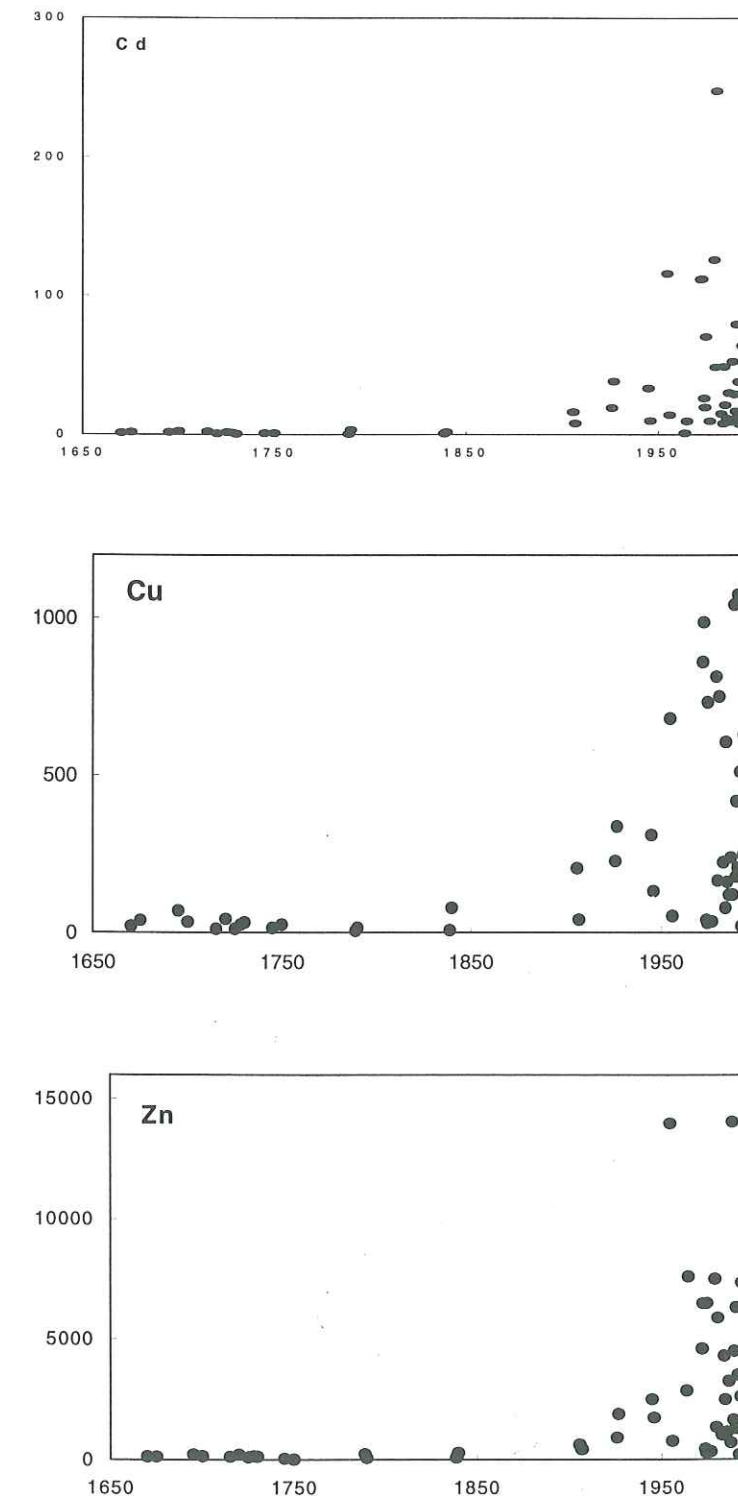


Figure 4.1: Variations des concentrations de Cd, Cu et Zn mesurées dans les neiges et glaces du Colle Gnifetti.

Le tableau ci-après donne les concentrations moyennes mesurées au Colle Gnifetti pour différentes périodes.

| | Cd | Cu | Zn |
|--------------|-----|-----|------|
| Jusqu'à 1850 | 1.4 | 29 | 138 |
| 1850-1950 | 21 | 109 | 1336 |
| 1955-1980 | 55 | 366 | 4391 |
| 1981-1994 | 41 | 390 | 3605 |

Tableau 4.2a: Concentrations moyennes mesurées dans des neiges et glaces au Colle Gnifetti pour différentes périodes

A partir de ce tableau nous avons calculé les facteurs d'augmentation et de diminution des concentrations moyennes, les résultats de ce calcul sont données dans le tableau ci-après.

| | Facteur d'augmentation | Facteur de diminution |
|----|------------------------|-----------------------|
| Cd | 39 | 1.3 |
| Cu | 13 | - |
| Zn | 32 | 1.2 |

Tableau 4.2b: Facteurs d'augmentation et de diminution des concentrations dans les neiges et glaces du Colle Gnifetti

Comparaison avec le Mont Blanc

Une première différence importante concerne les facteurs d'augmentation observés. Ils sont plus importants pour le Colle Gnifetti pour Cd et Zn et dans une moindre mesure pour Cu. Les concentrations de Cd et de Zn diminuent pour les deux glaciers à partir des années 1980, alors que celles pour le cuivre continuent d'augmenter.

Le tableau ci-dessous nous donne les concentrations moyennes, minimales et maximales observées dans les neiges et glaces des deux massifs pour le 19^{ème} siècle, et pour les décennies récentes. Il est intéressant de noter que les concentrations observées sont très comparables pour les deux glaciers, alors qu'il existe une très grande différence d'accumulation de neige (3 mètres d'équivalent d'eau au Dôme du Goûter et seulement 30 à 35 cm d'équivalent d'eau au Colle Gnifetti). Les concentrations dans la glace déposée au 19^{ème} siècle sont analogues pour Cd et Zn. Pour Cu, les concentrations sont du même ordre de grandeur mais légèrement plus fortes au Colle Gnifetti. Pour les des dernières décennies, ordres de grandeurs des

concentrations restent comparables, mais toujours un peu plus fortes au Colle Gnifetti. Cette légère différence s'explique certainement par la faible accumulation au Colle Gnifetti.

| | 19 ^{ème} siècle | | Décennies récentes | |
|---------|--------------------------|----------------|--------------------|----------------|
| | Mont Blanc | Colle Gnifetti | Mont Blanc | Colle Gnifetti |
| Cd | | | | |
| min-max | 1,1-3 | 0,8-1,7 | 1,2-120 | 7,5-250 |
| moyenne | 1,6 | 1,3 | 30 | 50 |
| Cu | | | | |
| min-max | 6-48 | 8-80 | 2-900 | 22-1070 |
| moyenne | 20 | 45 | 160 | 410 |
| Zn | | | | |
| min-max | 95-270 | 80-280 | 90-11710 | 205-14050 |
| moyenne | 170 | 180 | 1900 | 3600 |

Tableau 4.3: Comparaison des concentrations moyennes, minimales et maximales pour Cd, Cu et Zn au Mont Blanc et au Colle Gnifetti

Nous pouvons observer des variations saisonnières fortes pour les périodes récentes au Colle Gnifetti.

Les deux glaciers ne sont éloignés que de 80 km et se situent à la même altitude. Ceci explique certainement les similitudes observées pour les deux glaciers. Cependant, il est probable que l'origine des masses d'air puisse être différente. L'Italie du Nord, fortement industrialisée, constitue certainement une source d'émissions anthropiques très importante pour le Colle Gnifetti, alors que pour le Mont Blanc, les émissions françaises constituent l'apport essentiel (Maupetit, 1994).

CHAPITRE 5

UNE ETUDE DETAILLEE

POUR LE PLOMB

5.1. Introduction

Le plomb est le seul métal pour lequel nous avons pu faire de la spéciation. Nous avons mesuré les différents rapports isotopiques ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$), la concentration totale du Pb mais aussi les teneurs en organo Pb (di- et tri méthyle et éthyle Pb).

La mesure des concentrations est de loin la technique la plus répandue, mais elle est souvent insuffisante pour discriminer les différentes sources. Dans le cas du Pb il est possible de faire du traçage des sources à l'aide des isotopes du Pb (Patterson, 1965; Chow, 1965, 1970, 1972 et 1975). En effet, le Pb possède des caractéristiques uniques particulièrement adaptées à l'étude géochimique. Il se compose de 4 isotopes stables: ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb . L'isotope ^{204}Pb n'est pas radio génique, c'est à dire qu'il n'est pas issu de la désintégration d'un isotope radioactif. L'abondance de cet isotope ne varie donc pas. Au contraire, les trois autres isotopes sont issus de la désintégration d'isotopes radioactifs: le ^{206}Pb vient du ^{238}U , le ^{207}Pb du ^{235}U et le ^{208}Pb du ^{232}Th . Ainsi ces trois isotopes sont produits de façon continue au cours du temps. Les variations isotopiques en Pb sont la conséquence directe de la désintégration des isotopes radioactifs pères en isotopes radio géniques fils dans un milieu donné (le fractionnement isotopique est très faibles pour des isotopes aussi lourds). Ainsi chaque gisement possède une composition isotopique en Pb qui lui est propre et qui exprime sa genèse et éventuellement les étapes de son évolution. La carte 5.1 donnée ci-dessous montre la grande variabilité des signatures isotopiques des minerais de Pb dans le monde.

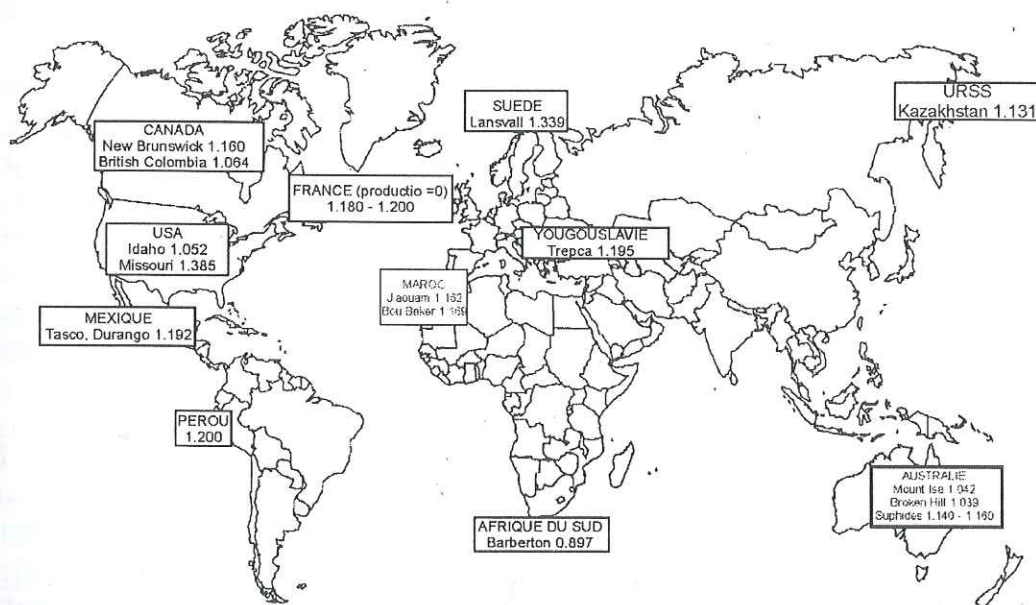


Figure 5.1: Compositions isotopiques des gisements d'importance mondiale exploités en 1996.

Il existe actuellement deux sources potentielles pour le Pb présent dans notre environnement : soit une source terrigène (l'érosion des roches et des sols), ou alors une source anthropique (activités humaines). Si les sources ont des signatures isotopiques bien distinctes, il est alors possible de discriminer ces sources.

Nous avons non seulement essayé de distinguer le Pb issu de sources naturelles du Pb émis par les sources anthropiques, mais nous avons aussi essayé de distinguer différentes sources anthropiques ayant une signature isotopique différente. Les résultats sont soumis pour publication dans un journal à referee : *Earth Planetary Science Letters* (section 5.3.).

La mesure du Pb total a permis de mettre en évidence des variations à courts et long terme. Nous avons corrélié ces variations avec les changements du rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ et avec les données sur les sources et émissions anthropiques du Pb.

Récemment nous avons aussi mesurer les différents composés organo plombés. Ces composés (tétra alkyle Pb) sont utilisés en tant qu'additifs anti-détonants dans l'essence plombée. Ils préviennent de l'explosion prématurée du mélange air-essence comprimé. Au cours de ce processus, la majorité des liaisons carbone-Pb sont cassées et les organo Pb sont transformé en Pb inorganique qui sera émis dans l'atmosphère via le pot d'échappement. Mais une faible partie de l'organo Pb sera malgré tout émis dans l'atmosphère due à une combustion incomplète. Vue l'importance des quantités d'essence plombée utilisées, ces émissions automobiles constituent de loin la source atmosphérique la plus importante. La production, le transport et le stockage constitue une autre source d'organo Pb atmosphérique puisque la volatilité de ces composés leur permet de s'évaporer facilement. Une fois émis dans l'atmosphère ces composés peuvent être transportés sur des longues distances, ils ont d'ailleurs été détectés dans les neiges du Groenland et de l'Antarctique (Lobinski et al., 1995). Ces composés seront peu à peu décomposés en Pb inorganique par des réactions photochimiques dans l'atmosphère. Le taux de décomposition est déterminé par la quantité de lumière et par la présence de réactifs susceptibles de réagir avec les organo Pb. Par contre ces composés sont bien préservés dans les neiges et glaces, ils représentent ainsi un excellent traceur de la pollution automobile (Heisterkamp and Adams, 1998).

Les résultats obtenus pour les organo plombs pour le Mont Blanc n'ont pas encore été publiés. Une présentation préliminaire des résultats est donnée dans la section 5.5. ainsi qu'une brève description des résultats (section 5.6.). Nous avons aussi comparé nos données avec celles obtenues précédemment pour la neige déposée au Groenland et pour des échantillons de vin (Chateuneuf-du-Pape) dans la vallée du Rhône (Sud Est de la France).

5.2. Résumés

Isotopes du Pb et Pb total

Une carotte de neige et glace couvrant deux siècles d'accumulation au Mont Blanc (France) a été analysé en Pb, Ba et isotopes du Pb. Le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, décroît de façon continue de ~1,19 au début du 19ème siècle à ~1,17 en 1960, puis chute rapidement jusqu'à ~1,15 en 1968. L'expérience Italienne (Turin) concernant les isotopes du Pb a pu être mis en évidence dans des couches de neige déposées entre 1975 et 1977. Le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ diminue alors jusqu'à ~1,12. Au début des années quatre-vingt-dix nous retrouvons les valeurs mesurées pour le milieu des années soixante. Les importantes variations saisonnières observées pour les concentrations de Pb et de Ba ne pas observées pour les rapports isotopiques. La comparaison de nos résultats avec ceux observés les neiges du Groenland montre qu'entre 1960 et 1971, les signatures isotopiques sont similaires indiquant la présence d'un même type de Pb, mais à partir de 1971, les compositions isotopiques divergent en raison de l'utilisation croissante du Pb venant de la vallée du Mississippi dans l'essence aux Etats Unis. Même si il y a des longues périodes non échantillonnées entre 1971 et 1989, le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ pour cette période, exceptés les échantillons affectés par l'expérience Italienne, est en bon accord avec la valeur de 1,14 utilisé par Rosman et al. (1993) pour caractériser l'aérosol Eurasien.

Organo plomb

Les composés organo plombés ont été mesurés par GC-MIP-AES (voir section 2.3.5.) dans une série d'échantillons venant d'un puits de neige et de la carotte de glace, datés de 1962 à 1994, prélevés dans le site de haute altitude dans le massif du Mont Blanc (voir section 2.1.1.). Les concentrations ainsi mesurées varient de 0.1 à 3 pg/g pour le diméthyle plomb, de 0.08 à 3.4 pg/g pour le triméthyle plomb, de 0.01 à 0.57 pg/g pour le diéthyle plomb et de 0.01 à 0.13 pg/g pour le triéthyle plomb. Aucun composé organo plombé n'a été détecté dans la glace déposée avant 1962. Les concentrations en alkyl plomb total augmentent de 1962 jusqu'à la fin des années 1980, puis diminuent sensiblement au cours des années 1990. Etant donné que ces composés sont des traceurs des additifs au plomb utilisés dans l'essence au plomb, nous avons comparés les changements dans nos concentrations avec les changements dans la consommation des additifs au plomb en France. Par la suite nous avons comparé nos données avec les mesures effectuées dans la neige au Groenland central et dans des échantillons de vins de la vallée du Rhône (Sud Est de la France) pour la même période.

5.3. A two century record of lead isotopes in high altitude alpine snow and ice

A Two Century Record of Lead Isotopes in High Altitude Alpine Snow and Ice

K. J. R. Rosman^{a*}, C. Ly^a, K. Van de Velde^b and C. F. Boutron^{b,c}

^a *Department of Applied Physics, Curtin University of Technology, GPO Box U 1987, Perth 6845, Australia. Email: rrosmank@cc.curtin.edu.au, Fax: 61 8 922662377.*

^b *Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement du CNRS, 54 rue Molière, Domaine Universitaire, BP 96, 38402 St Martin d'Hères Cedex, France.*

^c *UFR de Mécanique, Université Joseph Fourier de Grenoble (Institut Universitaire de France), Domaine Universitaire, 17 rue du Tour de l'Eau, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9, France.*

* Author to whom correspondence should be addressed.

Submitted to "Earth and Planetary Science Letters", February 5 1999.

ABSTRACT

A 140 m snow/ice core drilled at Mont Blanc, France, has been analysed for Pb isotopes and Pb and Ba concentrations. The $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio, which was measured by thermal ionisation mass spectrometry, decreased steadily from ~ 1.18 in ~ 1780 to ~ 1.17 in 1960, then fell rapidly to ~ 1.15 by 1968. Evidence of the Italian (Turin) Isotopic Lead Experiment (IILE) was found in samples dated 1975-1977 when the ratio dropped to ~ 1.12 . The period 1979-1985 was not analysed, but aerosol measurements made by others in Italy suggest that the isotopic ratio increased to ~ 1.14 by 1981. By the early 1990s it had returned to mid 1960s values. Large seasonal variations were found in Pb and Ba concentrations. Summer samples were associated with smooth changes in the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio while larger fluctuations were encountered in winter which is consistent with a low altitude inversion near Mont Blanc in the winter and free transfer of pollutants from lower to higher altitudes at other times. A plot of $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios reveals three isotopic groupings, associated with the periods pre-1923, 1923-1968 and 1969-1991. In the first group, the isotopic composition is consistent with local mining, smelting and coal burning, while in the second, motor-vehicle exhaust emissions dominate. A comparison of the Mont Blanc and Summit (central Greenland) records shows they contain similar $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios between 1960 and 1968, although small differences in isotopic composition can be detected by also considering the $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio. However, after 1969 the two records diverge markedly, with the Greenland ratios dominated by the highly radiogenic Mississippi valley-type Pb from the USA and the Mont Blanc ratios moving to lower ratios particularly during the IILE.

Keywords: Lead isotopes, Mont Blanc, snow and ice, Italian Isotopic Lead Experiment, seasonal variations, pollution history, Greenland snow.

Introduction

Murozumi et al.[1] were the first to reliably measure the concentration of Pb in Greenland snow and ice dating from 800 BC to 1965 AD. These results were confirmed by Candelone et al.[2] and Hong et al.[3] who also extended the record back to 8 ky BP and forward to the present. The record showed a >100 fold increase in Pb concentration over the past 3 millennia, most of it occurring in the present century.

Boutron et al.[4] showed that Pb concentrations in Greenland snow peaked in the early 1970s corresponding to the period of maximum world consumption of Pb additives in petrol for motor vehicles. Subsequent measurements of Pb isotopes by Rosman et al.[5] indicated that US and Eurasian automobile emissions were the dominant source of this Pb. More recently Pb isotope analysis has traced Pb found in 2 ky old Greenland ice to Roman mining and smelting activities in Spain. At Dye 3, Greenland, variations in the isotopic composition of Pb in snow collected over one year, have also been used to investigate seasonal variations in the origin of the arriving air masses [6]. Interpretations of these isotopic data rely heavily on knowledge of the isotopic composition of Pb in aerosols at the sources, but these are sometimes poorly known [7].

The recovery of a snow/ice core, drilled at Mont Blanc in 1994 [8], raised the possibility of measuring the Pb isotopic record of emissions from the Alpine region of Europe. Dating indicated that the core contained a two-century record, which included a period of substantial industrial growth in Europe, two world wars, the 1930s depression and the introduction of leaded petrol [9]. A relatively high accumulation rate for snow at the site also favoured an investigation of seasonal variations in the source of pollutants. The prospect of detecting residual effects of the Italian isotopic lead experiment carried out in northern Italy during the 1970s [10] was also an interesting possibility. This experiment involved the exclusive use of Australian Pb in petrol additives for about 5 years.

Van de Valde et al.[11] have recently determined metal concentrations in two sections of the core for an investigation of seasonal variations and an assessment of the impact of the Mont Blanc tunnel, opened in 1965. Here we present a two century record of the concentration and isotopic composition of Pb in the Mont Blanc snow/ice-core.

2. Experimental procedures

2.1 Sampling

The samples were taken from a 140 m ice-core drilled in June 1994 [8] (referred to in the paper as the Mont Blanc ice-core). An electromechanical drill coated with teflon (PTFE) was used to minimise contamination. More precisely, the site was at Dôme du Goûter, elevation of 4.3 km and about 1.5 km northwest of Mont Blanc in south-east France. Other relevant parameters are: mean annual temperature -11°C , the mean annual snow accumulation rate 3.5 m water/year, close-off depth 60 m, core diameter 10 cm. The thickness of the annual snow or ice layer was typically ~ 7 m at the surface, 2 m at 50 m depth and 1 m at 100 m. Dating was achieved by using an iceflow model coupled with ^{210}Pb activity and radioactive markers (thermonuclear fallout in 1963 and Chernobyl in 1986). The dating accuracy is ~ 1 year in 1986, ~ 2 in 1970, ~ 6 in 1950 and ~ 12 in 1900 [8].

2.2 Samples

Seventy one samples from 22 core sections taken at various depths were analysed. Details of the core sections and the samples are given in Table 1. Some parts of the core were sampled continuously to investigate seasonal variations: 81.4 - 83.7 m (sections 96, 97 and 98) representing winter 1967/68 to winter 1966/67 and 92.8 - 94.4 m (sections 111 and 112) representing summer 1961 to summer 1960. These periods also corresponded to times before the construction and after the opening of the Mont Blanc tunnel in 1965. Each core section (0.5 - 1.0 m) was decontaminated at the Laboratoire de Glaciologie et Geophysique de L'environnement (LGGE) using the procedures described by Candelone et al.[12]. After mechanically removing the outer material the central core was melted and aliquots were prepared in acid-cleaned low-density polyethylene bottles, then frozen. Frozen aliquots of each sample were transported to Curtin University in Perth (Australia) where the isotopic composition was measured.

A profile of the isotopic composition and Pb concentration for the core section at ~ 136 m is shown in Figure 1. This section represented approximately four years accumulation around the year 1780. The outer layers (1,2 and 3) each include ice from the full length of the section while the remaining central core was broken into three equal lengths. The innermost layers 2 and 3 have concentrations and isotopic

compositions similar to the average value of the central core material. However, the outermost layer 3 is slightly more concentrated and the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio is significantly lower than any part of the inner material indicating that the outermost layer was contaminated by ~ 0.04 ng/g. with Pb having $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1.10$.

2.3 Sample preparation

The samples were melted inside a laboratory supplied with HEPA-filtered (High Efficiency Particle Arresting) air and were processed using ultra-clean procedures described previously by Chisholm et al.[13]. Samples were evaporated together with nitric acid, phosphoric acid and a $^{205}\text{Pb} + ^{237}\text{Ba}$ -enriched tracer, in a teflon beaker, inside a teflon chamber which was isolated from the laboratory air to minimise contamination.

The addition of a ^{205}Pb (half-life 1.5×10^7 years) and ^{237}Ba tracers enabled both the concentration of Pb and Ba and the isotopic composition of Pb to be determined by isotope dilution mass spectrometry (IDMS) in the same analysis [13, 14]. The uncertainty (95% confidence interval) in the Pb and Ba concentrations is 15%. The inclusion of Ba spike permitted enrichment factors indexed to Ba to be determined for each sample giving an indication of the enhancement in the Pb concentration above typical crustal rock (enrichment factor, $\text{EF} = (\text{Pb}/\text{Ba})_{\text{sample}}/(\text{Pb}/\text{Ba})_{\text{crustal}}$), where $(\text{Pb}/\text{Ba})_{\text{crustal}} = 0.0294$ is based on an average of element ratios given by Taylor[15], Mason and Moore[16], Taylor and McLennan[17] and Wedepohl[18]). Solutions of the two enriched isotopes were first separately calibrated against gravimetrically prepared solutions of NIST SRM981 metal and Matthey-Johnson Spec-pure barium nitrate and were then mixed gravimetrically, giving a mass ratio of $\text{Pb}/\text{Ba} = 0.033$. The concentrations were further checked against a gravimetrically prepared mixture of the two elements using IDMS.

Processing blanks were measured for each batch of samples analysed and corrections were made to both the concentrations and isotopic composition. These blanks amounted to ~ 0.3 pg of Pb and ~ 2 pg of Ba. Sample weights of between 0.2 and 3 g were taken for each analysis giving blank contributions generally $< 4\%$ for Pb and $< 10\%$ for Ba.

2.4 Mass spectrometry

A VG354 isotope-ratio mass spectrometer (FISONS Instruments) was used for all measurements. This instrument has a 90° magnetic sector field and was fitted with a 16-sample turret, thermal ion source and a Daly collector, which operated in analogue mode.

The sample was loaded together with phosphoric acid and silica gel onto the central rhenium filament of a thermal ion source, then briefly taken to red heat in air before mounting in the mass spectrometer. Samples were degassed extensively prior to analysis. Although fully automated operation was feasible, measurements were normally performed manually with the operator increasing the temperature of the sample and focusing the ion beam. Both Pb and Ba ion beams were measured on the same sample load. The pressure inside the source chamber was $\sim 3 \times 10^{-6}$ Pa during analyses. Ion currents of $\sim 1 \times 10^{-14}$ A were produced from 100 pg of Pb. Between 5 and 10 data blocks, each consisting of 10 sets of isotopic ratios were collected. All Pb isotopes (^{204}Pb , ^{205}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb and ^{208}Pb) were measured.

The accuracy of the isotope ratio measurements was monitored by analysing a 200 pg sample of the Standard Reference Material 981 (National Institute for Standards and Technology, Washington, DC) with each batch of samples. The correction for isotopic fractionation amounted to 0.24 % per mass unit for the Daly collector, which was used for all measurements. The resulting uncertainties in concentration and isotopic composition are shown in Table 1.

3. Results and discussion

The concentration of Pb and Ba and the isotopic composition of Pb in 71 snow and ice samples corresponding to the years ~1778 to 1991 are given in Table 1. Figure 2 displays the change in the Pb concentration and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio with time. The uncertainties in the isotopic ratios are approximately equal to the size of the symbols in this Figure.

3.1 Lead and barium concentration

Van de Velde et al. [11] recently analysed Pb and other elements (Zn, Cu, Cd, Mn, Bi and Al) in core sections 96, 97, 98, 111 and 112 with graphite furnace

atomic absorption spectroscopy (GFAAS) and high resolution inductively coupled plasma mass spectroscopy (HR-ICP-MS) and showed there were large seasonal variations in the Pb concentration. In Table 1 we report the concentrations measured by IDMS in aliquots of these same samples. In general, there is excellent agreement between the three data sets, within published uncertainties, except for one sample (depth 93.2 m) where the value measured by ICP-MS was ~55% lower.

The data in Table 1 and Figure 2 show that the Pb concentration in Alpine snow and ice has increased over the last two centuries from an average value of ~0.3 ng/g during the nineteenth century to ~1.6 ng/g during the 1960s-1980s. The concentrations display a wider range of values in more recent samples, but this to some extent, is an artefact of sampling. It originates from the combined effects of increased atmospheric pollution in recent times, seasonal changes in the meteorology [11] and sampling intervals which integrate shorter periods of time in the shallower (recent) samples.

3.2 Seasonal effects on Pb isotopes

Van de Velde et al. [11] found that the concentration of heavy metals in high altitude ice and snow varied by two orders of magnitude between summer and winter with the higher values in summer. They attributed this large variation to the changing vertical structure of the regional troposphere. Their data showed that stable low-altitude thermal inversions, which are present in winter, limit the transfer of pollutants to high altitude areas while a free exchange prevails at other times. However, the origin of the pollutants found in the snow and ice depends on the paths followed by air masses arriving at Mont Blanc. Four-day back-trajectories indicate paths over France and the Iberian peninsula during winter with more varied origins in spring and summer such as the western part of the Mediterranean Sea (especially Italy and as far as the Sahara desert), and Western, Central and Eastern Europe [19].

Aliquots of the same samples used by Van de Velde et al. [11] to show seasonal variations in metal concentrations were analysed here for Pb isotopes to see if different source signatures could be resolved. Also, barium concentrations measured here followed a similar trend to the previous study showing an increase in concentration during summer. The two periods investigated by Van de Velde et al. [11] were sampled at relatively high depth resolution. They included the periods

summer 1960 to summer 1961 and winter 1966/67 to winter 1967/68. The $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios and enrichment factors indexed to Ba in these samples are plotted in Figures 3a and 3b. The high enrichment factors in the samples shows that their isotopic ratios are dominated by the anthropogenic isotopic signatures. Therefore, even though rock dust contains Pb expected to have a $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio greater than 1.20 (Sahara dust [20]; Jura Mountains, Switzerland, [21]) corrections to the isotopic ratios are negligible.

Marked regular seasonal changes such as those found in the element concentrations do not occur in the isotopic ratios, although there is evidence of some periodicity. Comparison of Figures 3a and 3b shows there is a general decrease in the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio between 1960/61 and 1966/68. This is characteristic of the period 1950 - 1968 (Figure 2) and probably reflects a steady change in the origin of the lead being added to petrol during that period. The trend appears to be maintained in the interval between samples identified as winter accumulation. For instance there is a decrease from summer 1960 to summer 1961, shown in Figure 3a, and a steady decline between the two winter periods, shown in Figure 3b. Free access to Mont Blanc by polluted air from the lower lying regions at these times is probably responsible for the continuous nature of the change. However during the winter the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio shows significant deviations from the general decreasing trend. This presumably reflects evidence of Pb with different signatures arriving from more distant source regions which can have a greater influence at Mont Blanc in winter when it is isolated from local pollution by a low altitude inversion. A variety of sources is consistent with the observations of De Angelis and Gaudichet [22] who identified dust particles from different distant origins in Mont Blanc snow. They analysed dust particles in a 70 m snow core from Mont Blanc covering the past 3 decades and found that only about 10% of the Al in this dust is locally derived, with more than 50% of it originating in North Africa.

Van de Velde et al.[11] chose their samples from the periods 60/61 and 66/68 so that they could investigate the influence of the Mont Blanc tunnel, opened in July 1965. However, their measurements were not able to detect any impact on trace metal levels in the snow and ice. Figure 4 shows that there was a steady decline in the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio between the years 1960 and 1968, but again there is no clear evidence of any disruption to the trend around 1965.

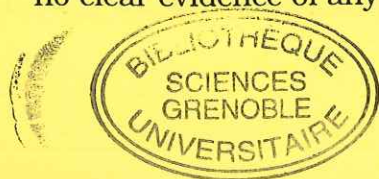
3.3 Evidence of the Italian isotopic lead experiment (ILLE)

Between 1975 and 1981 a large scale isotopic tracer experiment using Pb isotopes was carried out in the Piedmont region of Northwest Italy centred on Turin [10]. The principal goal of this experiment was to determine the contribution of Pb from motor vehicle emissions to human blood. It involved the complete replacement of the Pb in petrol retailed in the region with Australian Pb ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.04$) which had a distinctly different isotopic composition to that available at the time ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1.18$). The replacement process began in August 1975 and by 1977 it was practically complete. During 1979 control of the isotopic composition of the petrol Pb was removed and its isotopic ratio increased to ~ 1.14 by mid 1980.

Mont Blanc is only 110 km from Turin and is known to be influenced by air masses from this region [19], particularly during spring and summer. Evidence of the ILLE should therefore be present in the core sections covering that period 1975 - 1981. This is confirmed in Figures 2 and 4, which show a significant decrease in the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio in the core about this time.

Figure 2 shows that the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio gradually decreased from ~ 1.18 in the late eighteenth century to ~ 1.17 by the mid twentieth century. The rate of decline then increased significantly until ~ 1969 probably reflecting the increasing Pb emissions from automobile exhausts. European consumption of the petrol Pb additives increased from 30,000 tonnes/year in 1955 to 95,000 tonnes/year in 1972 before levelling off (R. Fiat, personal communication). Figure 4 shows that after 1969 there was an increase in the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio to ~ 1.17 , but by 1974 it had fallen to ~ 1.14 continuing its previous downward trend. Facchetti et al.[10] reported aerosols and petrol in Turin with a $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio of 1.17-1.19 in 1974 indicating that the higher ratios found at Mont Blanc in 1971 could have prevailed until ~ 1973 , although no 1972/73 core-section was analysed. There appears to be an inconsistency between the ratio of 1.14 found in 1974 on Mont Blanc and the Facchetti et al.[10] value of ~ 1.18 at Turin, but the ratios fell rapidly about this time and a small error in the dating of the core would account for this discrepancy. This suggests that Pb isotopes might also be useful for refining the dating of Alpine cores in the period 1973 - 1981.

By 1974 the ratios at Mont Blanc had fallen to ~ 1.14 and continued to decrease, reaching ~ 1.12 in 1977. These samples contained high Pb concentrations



and high D/H ratios [11] suggesting that summer conditions prevailed and air mass trajectories from the lower lying Piedmont region of Italy were favourable for the transfer of pollutants. The lower $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios in 1977 reflect the influence of the IILE. The ratios did not reach values of ~ 1.06 found in Turin, but higher ratios are consistent with values of $\sim 1.09 - 1.13$ measured on aerosols in the countryside ~ 25 km or more away from Turin [10]. Also, the Pb at Mont Blanc will be a mixture of lead from different sources with different (higher) ratios which will tend to increase the final value. No core material covering the period 1978 -1988 was analysed, but Italian aerosols analysed by Facchetti et al.[10] indicate that the ratio probably settled to ~ 1.14 by 1981. By 1986 the ratio at Mont Blanc was ~ 1.15 .

3.4 Comparison of Pb isotopes in Mont Blanc and central Greenland snow.

One of the reason for this study was to provide a better understanding of the Eurasian Pb isotopic record, of which the European is an important component. This will allow the Greenland snow/ice-core data to be interpreted with greater reliability.

Figure 4 compares the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios at Mont Blanc during the last three decades with those at Summit (central Greenland) [7]. There appears to be good agreement for the period 1960 to 1968 although the spread of ratios is smaller at Mont Blanc. Both sets of ratios then increase, but after 1971 Greenland remains high while Mont Blanc decreases, to lie on an extension of the 1960 - 1968 trend. These data suggest that up until about 1971 the Pb used in petrol in the US and Europe was very similar, however, aerosol data for San Diego, USA [23] show that significant changes were occurring in the isotopic composition Pb used in US petrol in the late 1960s. This change was a consequence of the increased use of relatively radiogenic Mississippi valley-type Pb ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1.39$) [23] in US petrol. Although the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio at Mont Blanc was also high in 1971 it was not for the same reason, as will be discussed later. Also, a closer examination of the data from the 1960-1968 period on a three-isotope plot, in Figure 5, shows that there are significant differences between the isotopic composition of the Mont Blanc and Greenland Pb. This is evident from the lack of a complete coincidence of the data in the mid-section of the diagram. The Greenland samples contain relatively less of the radiogenic ^{208}Pb isotope (lower $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratio).

After 1969 the higher $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios in US aerosol Pb (1964-71 [23]; 1989 A.R. Flegal, personal communication) are associated with a relatively large deficit of ^{208}Pb and defines a second distinct upward trend on Figure 5 (shaded area). It is of interest to see that the increase in the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio in MB snow between 1969 and 1971 corresponded to a shift up the MB trend rather than into the US field, indicating that addition of Mississippi valley-type Pb is not the reason. However, there is some evidence of US Pb in the 22.5 m (1990) sample. This sample has a very low enrichment factor coupled with a low $\delta\text{D} \text{‰} = -165$ indicating winter conditions. The origin of this Pb is not known but it shows evidence of long-range transport. Another sample, 108.5 m (1944), with $\delta\text{D} \text{‰} = -121$, is also noticeably above the group, but we have no explanation.

3.5 Two centuries of lead isotopes in the Alps

The pattern of change in the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio at Mont Blanc has already been presented. No other studies of Pb isotopes in Alpine snow have been reported to date although Shotyk et al.[21] recently reported a 12 ky record of $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios in a peat bog in the Jura Mountains, Switzerland. Since the 12 ky record was presented only as a plot, a detailed comparison of the individual data is not possible, however there are some similarities. For instance there was a steady decrease in the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio between the mid eighteenth and the mid nineteenth centuries followed by a steeper decline after 1936. In another study, Moor et al.[24] reported $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios in sediment profiles from Lake Zug, Switzerland extending over more than one century. They reported that over this period there was a growing anthropogenic Pb input accompanied by a shift in the ratio from 1.185 to 1.130.

Figure 5 shows the two-century Mont Blanc Pb isotope record on a three-isotope plot. Here the data (labelled MB) show a diagonal trend, with the oldest samples at the top right of the figure. Dust from the Sahara desert, expected to be present in some samples [22], lies further up diagram on an extension of the trend [20].

Closer examination of the MB data shows that it is age-grouped along the trend with the older samples forming a group at the top. Data before ~ 1920 (before leaded petrol) occupy the higher part of this data field and the younger of them overlap the composition of German/Austrian/Italian ores and Pb in rocks from the

French Central Massif [25, 26]. This indicates that mining and smelting activities in the Alps may have contributed significantly to this Pb. However some of the oldest samples are slightly beyond the ores indicating there is a contribution from a more radiogenic source. Since the contribution from dust is expected to be negligible, even though these samples have relatively low enrichment factors for Pb, another source is required. Coal is a likely candidate, but no data for European coal are available. However, US coals measured by Chow et al. [23] lie further up the trend, although some fall in the shaded US field. Schlodot et al. [27] reported abundances of all Pb isotopes except ^{208}Pb in five West German pit coals which gave $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios in the range 1.185 - 1.195. This indicates that European coal may lie further up the MB trend and be the source of at least some of the Pb in the older samples.

Leaded petrol was introduced in 1923 [9] and European consumption reached ~ 68,000 tonnes of Pb per year by 1968. The Mont Blanc isotopic data corresponding to this period of time forms a coherent group of samples further down the trend in Figure 5. This group of samples is displaced slightly to the left of the trend defined by the first group indicating that they contain relatively less ^{208}Pb (lower $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratio). This displacement is shown with two dotted lines on the figure. The reason for the displacement is probably related to the mix of primary ores used to produce the Pb alkyl additive. For instance, the isotopic composition of New Brunswick, Canada ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.163$, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 2.435$ [28]) ore is close to the centre of this group and it may have been a significant contributor.

The third group of samples, namely those younger than 1969, is concentrated mainly at the bottom of the trend although a few are scattered about the second group. Their less radiogenic composition is consistent with an increasing proportion of Australian lead (eg Broken Hill with $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.040$, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 2.317$ [28], as discussed earlier in relation to the IILE.

4. Conclusion

Snow deposited over two centuries at Mont Blanc has been taken from a 140 m snow/ice core and analysed for Pb isotopes, Pb and Ba concentrations by thermal ionisation mass spectrometry. The results provide the first detailed continuous record of changes in the isotopic composition of Pb in south-west Europe during the past two centuries. It represents a valuable resource for

understanding the transfer of pollutants in the northern hemisphere. However further measurements are still needed, for instance between 1978 and 1986.

There are three isotopically distinct groups of samples in the record: pre-1923, 1923-1968 and 1968-1991. The first group were mainly influenced by emissions from mining, smelting and coal burning; the second mainly by leaded petrol; the third also by leaded petrol but effected by Australian Pb used in the IILE. A general decrease in the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios was observed over time from ~1780 to 1991.

A detailed analysis of the core for two periods of approximately one year (1960/61 and 1966/68) showed that summer samples were associated with smooth changes in the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio while larger fluctuations were encountered in winter. This is consistent with the presence of a low altitude inversion near Mont Blanc in the winter and free transfer of pollutants from lower to higher altitudes at other times.

In samples measured between 1974 and 1989 there was a significant change in the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio, which fell to 1.12. This corresponds to the time of the IILE when Australian Pb was exclusively used in petrol in the Piedmont region of northwest Italy. The high visibility of this event in the isotopic record makes it a good time marker for dating Alpine snow/ice cores.

A comparison of the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio in snow from Mont Blanc and central Greenland between 1960 and 1990 reveals large differences particularly in the period 1969 - 1980. Samples from period 1960 - 1967 display negligible differences in $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio, but differences become apparent when their $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios are taken into consideration.

Acknowledgements

We thank colleagues and students of the Western Australian Isotope Science Research Centre (WAISRC) who provided helpful discussion during the project. A. Bollhöfer and G. Burton provided helpful comments on an earlier version of this manuscript. We also thank R.J. Delmas, S. Hong, A. Manouvrier and C. Rado for their participation in field sampling and J. Louzel and M. Stievenard for performing the δ ‰ measurements. The WAISRC is supported by the Australian Research Council. In France the work was supported by the Institut Universitaire de France,

the Ministry of the Environment, the Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, the Institut National des Sciences de l'Univers, and the University Joseph Fourier of Grenoble. Field sampling was supported by Région Rhône Alpes and the Ministry of the Environment.

References

- [1] M. Murozumi, T.J. Chow and C.C. Patterson, Chemical concentrations of pollutant aerosols, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata, *Geochim. Cosmochim. Acta* 33, 1247-1294, 1969.
- [2] J-P. Candelone, S. Hong, C. Pellone and C. F. Boutron, Post-Industrial Revolution changes in large scale atmospheric pollution of the Northern Hemisphere for heavy metals as documented in central Greenland snow and ice, *J. Geophys. Res.*, 100, 16,605-16,616, 1995.
- [3] S. Hong, J.-P. Candelone, C.C. Patterson and C.F. Boutron, Greenland ice evidence of hemispheric lead pollution two millenia AGO BY Greek and Roman civilizations, *Science*, 265, 1841-1843, 1994.
- [4] C.F. Boutron, U. Görlach, J-P. Candelone, M.A. Bolshov and R.J. Delmas, Decrease in anthropogenic lead, cadmium and zinc in Greenland snows since the late 1960s, *Nature* 353, 153-156, 1991.
- [5] K.J.R. Rosman, W. Chisholm, C.F. Boutron, J.P. Candelone and U. Gorlach, Isotopic evidence for the source of lead in Greenland snows since the late 1960s, *Nature*, 362, 333-334, 1993.
- [6] K.J.R. Rosman, W. Chisholm, C.F. Boutron, J.P. Candelone and J.-L. Jaffrezo, C.I. Davidson, Seasonal variations in the origin of lead in snow at Dye 3, Greenland, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 160, 383-389, 1998.
- [7] K.J.R. Rosman, W. Chisholm, C.F. Boutron, J.P. Candelone and S. Hong, Isotopic evidence to account for changes in the concentration of lead in Greenland snow between 1960 and 1988, *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 3265-3269, 1994.
- [8] C. Vincent, M. Vallon, F. Pinglot, M. Funf and L. Reynaud, Snow accumulation and ice flow at Dôme du Goûter (4300 m) (Mont-Blanc area), *J. Glaciol.*, In press, 1998.
- [9] J.O. Nriagu (1990) The rise and fall of leaded gasoline, *Sci. Tot. Environ.*, 92, 13-28.
- [10] S. Facchetti and F. Giess, Isotopic lead experiment. Report EUR 8352 EN, Commission of the European Communities, Joint Research Centre, Ispra Establishment, 1982.
- [11] K. Van de Velde, C. Boutron, C. Ferrari, T. Bellomi, C. Barbante, S. Rudnev and M. Bolshov, Seasonal variations in the occurrence of heavy metals in high altitude ice from the French-Italian Alps dated from the 1960s: sources versus meteorological parameters, *Earth Planet. Sci. Lett.* 1998, in press.
- [12] J-P. Candelone, J-P, S. Hong and C. F. Boutron, An improved method for decontaminating polar snow or ice cores for heavy metal analysis, *Anal. Chim. Acta*, 299, 9-16, 1994.
- [13] W. Chisholm, K. J. R. Rosman, C. F. Boutron, J-P. Candelone and S. Hong, The determination of lead isotopic ratios in Greenland and Antarctic snow and ice with picogram per gram concentrations, *Anal. Chim. Acta*, 311, 141-151, 1995.
- [14] S. Jimi, K.J.R. Rosman, S. Hong, J.-P. Candelone, and C.F. Boutron, Determination by TIMS of picogram quantities of Ba, Pb, Bi and Pb isotopes in Greenland firn, to seek evidence of the Laki eruption (in preparation), 1998.
- [15] S.R. Taylor, Abundance of the chemical elements in the continental crust: a new table, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28, 1273-1285, 1964.
- [16] B. Mason and C.B. Moore, Principles of Geochemistry (4th Edition) J Wiley & Sons, Pp344, 1982.
- [17] S.R. Taylor and S.M. McLennan, The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Blackwell Scientific Publications. UK, 1985.
- [18] K.H. Wederpohl, The composition of the continental crust, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 1217-1232, 1995.

- [19] F. Maupetit and R.J.Delmas, Snow chemistry of high altitude glaciers in the French Alps, *Tellus* 46B, 304-324, 1994.
- [20] S.S. Sun, Lead isotope study of young volcanic rocks from mid-ocean ridges, ocean islands and island arcs, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 297, 409-445, 1980.
- [21] W. Shotyk, D. Weiss, P.G. Appleby, A.K. Cheburkin, R. Frei, M. Gloor, J.D.Kramers, S. Reese, W.O. Van Der Knaap, History of atmospheric lead deposition since 12,370 ^{14}C yr BP from a peat bog, Jura Mountains, Switzerland, *Science* 281, 1635-1640, 1998.
- [22] M De Angelis and A. Gaudichet, Saharan dust deposited over Mont Blanc (French Alps) during the last 30 years, *Tellus* 43B, 61-75, 1991.
- [23] T.J. Chow, C.B. Snyder, and J.L. Earl Isotope ratios of lead as pollutant source indicators, United Nations FAO and International Atomic Energy Association Symposium, Vienna, Austria. (IAEA-SM-191/4) Proceedings, pp. 95-108, 1975.
- [24] H.C. Moor, T. Schaller, M. Sturm, Recent changes in stable lead isotope ratios in sediments of Lake Zug, Switzerland, *Environ. Sci. Technol.* 30, 2928-2933, 1996.
- [25] J.F. Hopper, H.B. Ross, W.T. Sturges and L.A. Barrie, Regional source discrimination of atmospheric aerosols in Europe using the isotopic composition of lead, *Tellus* 43B, 45-60, 1991.
- [26] A.M. Vitrac, F. Albarede and C. Allegre, Lead isotopic composition of Hercynian granitic K-feldspars constrains continental genesis, *Nature* 291, 460-464, 1981.
- [27] J.D. Schlodt, K. Hilpert and H.W. Nürnberg (19??), Mass spectrometric determination of lead isotopes in West German pit coal, *Advances in Mass Spectrometry*.
- [28] J.S. Stacey, M.H. Delevaux and T.J. Ulrych, Some triple-filament lead isotope ratio measurements and an absolute growth curve for single stage leads, *Earth Planet. Sci. Lett.* 6, 15-25, 1969.

Table 1. Details of Mont Blanc core samples indicating approximate age, isotopic composition and lead concentration.

| Year | depth(m) | $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}^{\$}$ | $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ | $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | concent.(p g/g) Pb* | Ba [†] | EF [†] |
|--------|----------|--|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|------------------|-----------------|
| 1991 | 21.91 | 1.1552 ± 0.0013 | 2.4300 ± 0.0034 | 17.98 ± 0.13 | 65 | 62 | 35 |
| 1990.5 | 22.20 | 1.1594 ± 0.0016 | 2.4357 ± 0.0054 | 18.19 ± 0.10 | 781 | 243 | 109 |
| 1990 | 22.50 | 1.1623 ± 0.0086 | 2.4251 ± 0.0277 | 18.08 ± 0.20 | 871 | 1473 | 20 |
| 1989 | 38.90 | 1.1392 ± 0.0017 | 2.4132 ± 0.0022 | 17.75 ± 0.04 | 3099 | 1522 | 69 |
| 1988.5 | 38.90 | 1.1382 ± 0.0020 | 2.4079 ± 0.0019 | 17.72 ± 0.04 | 1044 | 365 | 97 |
| 1988 | 39.20 | 1.1533 ± 0.0082 | 2.4431 ± 0.0322 | 18.08 ± 0.19 | 1710 | 609 | 96 |
| 1978 | 62.70 | 1.1382 ± 0.0010 | 2.4145 ± 0.0034 | 17.74 ± 0.06 | 252 | 185 ¹ | 46 |
| 1977.5 | 63.00 | 1.1172 ± 0.0011 | 2.3923 ± 0.0033 | 17.32 ± 0.04 | 1839 | 330 | 190 |
| 1977 | 63.30 | 1.1213 ± 0.0010 | 2.3995 ± 0.0017 | 17.46 ± 0.04 | 3423 | 890 | 131 |
| 1975 | 69.20 | 1.1325 ± 0.0023 | 2.4049 ± 0.0035 | 17.64 ± 0.07 | 1241 | 353 | 120 |
| 1974.5 | 69.50 | 1.1467 ± 0.0033 | 2.4197 ± 0.0085 | 17.75 ± 0.09 | 575 | 1633 | 12 |
| 1974 | 69.80 | 1.1389 ± 0.0015 | 2.4093 ± 0.0026 | 17.71 ± 0.05 | 984 | 228 | 147 |
| 1971 | 78.90 | 1.1722 ± 0.0010 | 2.4437 ± 0.0015 | 18.31 ± 0.05 | 201 | 20 | 334 |
| 1970.5 | 79.00 | 1.1723 ± 0.0021 | 2.4484 ± 0.0046 | 18.31 ± 0.03 | 540 | 46 | 397 |
| 1970 | 79.10 | 1.1726 ± 0.0015 | 2.4488 ± 0.0025 | 18.47 ± 0.12 | 465 | 48 | 330 |
| 1968.5 | 81.40 | 1.1592 ± 0.0009 | 2.4360 ± 0.0033 | 18.12 ± 0.04 | 625 | 107 | 199 |
| 1968.2 | 81.60 | 1.1518 ± 0.0015 | 2.4318 ± 0.0020 | 17.95 ± 0.04 | 380 | 41 | 314 |
| 1968 | 81.80 | 1.1522 ± 0.0012 | 2.4267 ± 0.0019 | 17.95 ± 0.09 | 44 | 14 | 105 |
| 1967.8 | 82.00 | 1.1532 ± 0.0015 | 2.4295 ± 0.0023 | 17.95 ± 0.04 | 892 | 61 | 502 |
| 1967.6 | 82.20 | 1.1510 ± 0.0010 | 2.4302 ± 0.0024 | 17.93 ± 0.05 | 996 | 231 | 146 |
| 1967.4 | 82.30 | 1.1538 ± 0.0008 | 2.4320 ± 0.0036 | 18.02 ± 0.17 | 2511 | 621 | 138 |
| 1967.2 | 82.50 | 1.1518 ± 0.0009 | 2.4301 ± 0.0019 | 17.94 ± 0.05 | 2656 | 1199 | 75 |
| 1967 | 82.70 | 1.1558 ± 0.0009 | 2.4325 ± 0.0033 | 17.94 ± 0.03 | 7403 | 403 | 625 |
| 1966.8 | 82.80 | 1.1518 ± 0.0039 | 2.4354 ± 0.0026 | 17.91 ± 0.07 | 2506 | 205 | 416 |
| 1966.6 | 83.10 | 1.1585 ± 0.0011 | 2.4360 ± 0.0016 | 18.07 ± 0.03 | 653 | 81 | 275 |
| 1966.4 | 83.40 | 1.1572 ± 0.0010 | 2.4361 ± 0.0032 | 18.00 ± 0.03 | 3773 | 349 | 368 |
| 1965 | 86.40 | 1.1602 ± 0.0012 | 2.4363 ± 0.0018 | 18.05 ± 0.06 | 318 | 414 | 26 |
| 1964.5 | 86.80 | 1.1635 ± 0.0008 | 2.4418 ± 0.0022 | 18.17 ± 0.05 | 242 | 50 ² | 164 |
| 1964 | 87.20 | 1.1612 ± 0.0031 | 2.4424 ± 0.0048 | 18.12 ± 0.05 | 1822 | 418 | 148 |
| 1963 | 90.30 | 1.1623 ± 0.0009 | 2.4393 ± 0.0025 | 18.13 ± 0.04 | 1043 | 127 | 280 |
| 1962.5 | 90.50 | 1.1617 ± 0.0011 | 2.4348 ± 0.0026 | 18.20 ± 0.06 | 430 | 83 | 177 |
| 1962 | 90.60 | 1.1626 ± 0.0047 | 2.4384 ± 0.0111 | 17.98 ± 0.19 | 257 | 73 | 120 |
| 1961.5 | 92.80 | 1.1643 ± 0.0013 | 2.4356 ± 0.0032 | 18.07 ± 0.08 | 6995 | 981 | 242 |
| 1961.3 | 93.00 | 1.1652 ± 0.0009 | 2.4407 ± 0.0035 | 18.24 ± 0.07 | 2493 | 672 | 126 |
| 1961.1 | 93.20 | 1.1624 ± 0.0008 | 2.4352 ± 0.0027 | 18.18 ± 0.07 | 242 | 102 ² | 80 |
| 1960.9 | 93.40 | 1.1687 ± 0.0012 | 2.4392 ± 0.0031 | 18.15 ± 0.03 | 174 | 223 ¹ | 27 |
| 1960.7 | 93.50 | 1.1552 ± 0.0015 | 2.4327 ± 0.0030 | 18.09 ± 0.12 | 117 | 41 | 97 |
| 1960.5 | 93.60 | 1.1638 ± 0.0055 | 2.4426 ± 0.0102 | 18.08 ± 0.15 | 276 | 74 | 128 |
| 1960.3 | 93.80 | 1.1674 ± 0.0011 | 2.4412 ± 0.0032 | 18.23 ± 0.06 | 1893 | 257 | 249 |
| 1960.1 | 94.00 | 1.1691 ± 0.0009 | 2.4426 ± 0.0050 | 18.18 ± 0.07 | 7749 | 922 | 286 |
| 1959.9 | 94.20 | 1.1688 ± 0.0010 | 2.4447 ± 0.0027 | 18.21 ± 0.02 | 1425 | 265 | 183 |

| | | | | | | | |
|--------|--------|-----------------|-----------------|--------------|------|------------------|-----|
| 1957.5 | 95.50 | 1.1582 ± 0.0019 | 2.4398 ± 0.0044 | 18.01 ± 0.12 | 1246 | 856 | 50 |
| 1957 | 95.80 | 1.1697 ± 0.0009 | 2.4463 ± 0.0018 | 18.28 ± 0.07 | 4038 | 438 ² | 314 |
| 1956.5 | 96.10 | 1.1653 ± 0.0040 | 2.4448 ± 0.0061 | 18.12 ± 0.07 | 1971 | 478 | 140 |
| 1954.5 | 102.90 | 1.1736 ± 0.0022 | 2.4527 ± 0.0091 | 18.34 ± 0.06 | 971 | 342 | 97 |
| 1954 | 103.20 | 1.1726 ± 0.0019 | 2.4488 ± 0.0042 | 18.24 ± 0.06 | 112 | 713 ² | 5 |
| 1953.5 | 103.50 | 1.1691 ± 0.0019 | 2.4455 ± 0.0038 | 18.19 ± 0.07 | 170 | 195 | 30 |
| 1945.5 | 108.50 | 1.1809 ± 0.0011 | 2.4504 ± 0.0015 | 18.40 ± 0.03 | 229 | 148 | 53 |
| 1945 | 108.70 | 1.1710 ± 0.0013 | 2.4552 ± 0.0022 | 18.38 ± 0.06 | 89 | 11 | 283 |
| 1944.5 | 108.90 | 1.1714 ± 0.0029 | 2.4469 ± 0.0041 | 18.22 ± 0.03 | 770 | 289 | 90 |
| 1940.5 | 112.30 | 1.1667 ± 0.0043 | 2.4461 ± 0.0039 | 18.16 ± 0.27 | 1058 | 568 | 63 |
| 1940 | 112.60 | 1.1701 ± 0.0011 | 2.4450 ± 0.0019 | 18.27 ± 0.06 | 126 | 35 | 123 |
| 1939.5 | 112.80 | 1.1670 ± 0.0026 | 2.4482 ± 0.0035 | 18.11 ± 0.17 | 534 | 160 | 113 |
| 1918 | 117.50 | 1.1666 ± 0.0012 | 2.4534 ± 0.0023 | 18.32 ± 0.10 | 242 | 56 | 148 |
| 1917 | 117.80 | 1.1667 ± 0.0012 | 2.4482 ± 0.0024 | 18.18 ± 0.05 | 962 | 259 | 126 |
| 1916 | 118.10 | 1.1696 ± 0.0018 | 2.4499 ± 0.0019 | 18.24 ± 0.05 | 762 | 214 | 121 |
| 1913 | 120.70 | 1.1738 ± 0.0034 | 2.4549 ± 0.0034 | 18.34 ± 0.05 | 412 | 129 | 109 |
| 1912 | 121.00 | 1.1763 ± 0.0009 | 2.4601 ± 0.0021 | 18.39 ± 0.03 | 723 | 179 | 137 |
| 1911 | 121.30 | 1.1746 ± 0.0021 | 2.4625 ± 0.0046 | 18.31 ± 0.05 | 1129 | 152 | 253 |
| 1887 | 124.50 | 1.1794 ± 0.0055 | 2.4610 ± 0.0135 | 18.43 ± 0.29 | 181 | 271 | 23 |
| 1886 | 124.80 | 1.1742 ± 0.0012 | 2.4610 ± 0.0075 | 18.37 ± 0.15 | 393 | 160 | 84 |
| 1885 | 125.10 | 1.1758 ± 0.0041 | 2.4564 ± 0.0094 | 18.34 ± 0.08 | 204 | 122 | 57 |
| 1856 | 127.30 | 1.1770 ± 0.0037 | 2.4599 ± 0.0036 | 18.41 ± 0.15 | 162 | 533 | 10 |
| 1855 | 127.70 | 1.1774 ± 0.0025 | 2.4587 ± 0.0022 | 18.41 ± 0.11 | 95 | 116 | 28 |
| 1854 | 128.00 | 1.1776 ± 0.0024 | 2.4619 ± 0.0051 | 18.45 ± 0.09 | 179 | 333 | 18 |
| 1803 | 130.40 | 1.1760 ± 0.0028 | 2.4536 ± 0.0068 | 18.44 ± 0.11 | 389 | 335 | 39 |
| 1802 | 130.70 | 1.1747 ± 0.0014 | 2.4551 ± 0.0026 | 18.38 ± 0.05 | 291 | 101 | 98 |
| 1801 | 131.00 | 1.1754 ± 0.0009 | 2.4607 ± 0.0027 | 18.40 ± 0.09 | 231 | 167 | 47 |
| 1782 | 136.20 | 1.1850 ± 0.0018 | 2.4638 ± 0.0040 | 18.52 ± 0.08 | 136 | 368 | 13 |
| 1780 | 136.40 | 1.1866 ± 0.0046 | 2.4683 ± 0.0033 | 18.55 ± 0.39 | 82 | 295 | 9 |
| 1778 | 136.60 | 1.1811 ± 0.0021 | 2.4595 ± 0.0042 | 18.47 ± 0.15 | 55 | 188 | 10 |

Depth is given as the upper extent of the core.

† Enrichment factor indexed to Ba. $EF = (Pb/Ba)_{sample} / (Pb/Ba)_{crustal}$ (see text).

\$ Uncertainties shown are 95% confidence intervals.

* Accuracy in concentration is better than ± 20%.

¹ Accuracy in Ba concentration is better than ± 10% except where shown:

¹ better than ± 40%, ² better than ± 15%. Lower accuracy reflects incomplete digestion of Ba in the sample which did not mix completely with the enriched isotope.

Figure Captions

Figure 1. Decontamination profile of ice core section dated 1778-1782. The lead concentration is shown as bars. The results for the central core material are shown on the left of the figure. The analyses of three outer layers of the core section each chiselled along the full length of the core are shown on the right. Layer 1 is the outermost.

Figure 2. The $^{206}Pb/^{207}Pb$ isotopic ratio and lead concentration in the 140 m Mont Blanc snow/ice core. Uncertainties in the isotopic ratios are typically the size of the symbols.

Figure 3. Seasonal changes in the $^{206}Pb/^{207}Pb$ ratio and enrichment factor for lead, indexed to barium. The seasons identified are based on temperatures inferred from D/H ratios [11]. (a) summer 1960 to summer 1961. (b) winter 1966/67 to winter 1967/68.

Figure 4. Comparison of $^{206}Pb/^{207}Pb$ ratios in snow/ice at Mont Blanc and Summit (central Greenland) during three decades from 1960. Data shown are Mont Blanc (THIS WORK), MB - open ellipses; Summit [7], GL - open triangles; San Diego, U.S.A. aerosols [23], US - line.

Figure 5. A three isotope plot comparing Mont Blanc (MB) data 1780-1991 (THIS WORK) (open ellipses) with Summit, central Greenland (GL) snow 1960 - 1989 [7] (open triangles) and US aerosols (1964-1971 [23]; 1989: A.R. Flegal, personal commun.) (shaded). Two dotted lines show there is a significant shift in isotopic composition samples dated 1778 - 1918 (top right) and 1940 - 1968.

Figure 1

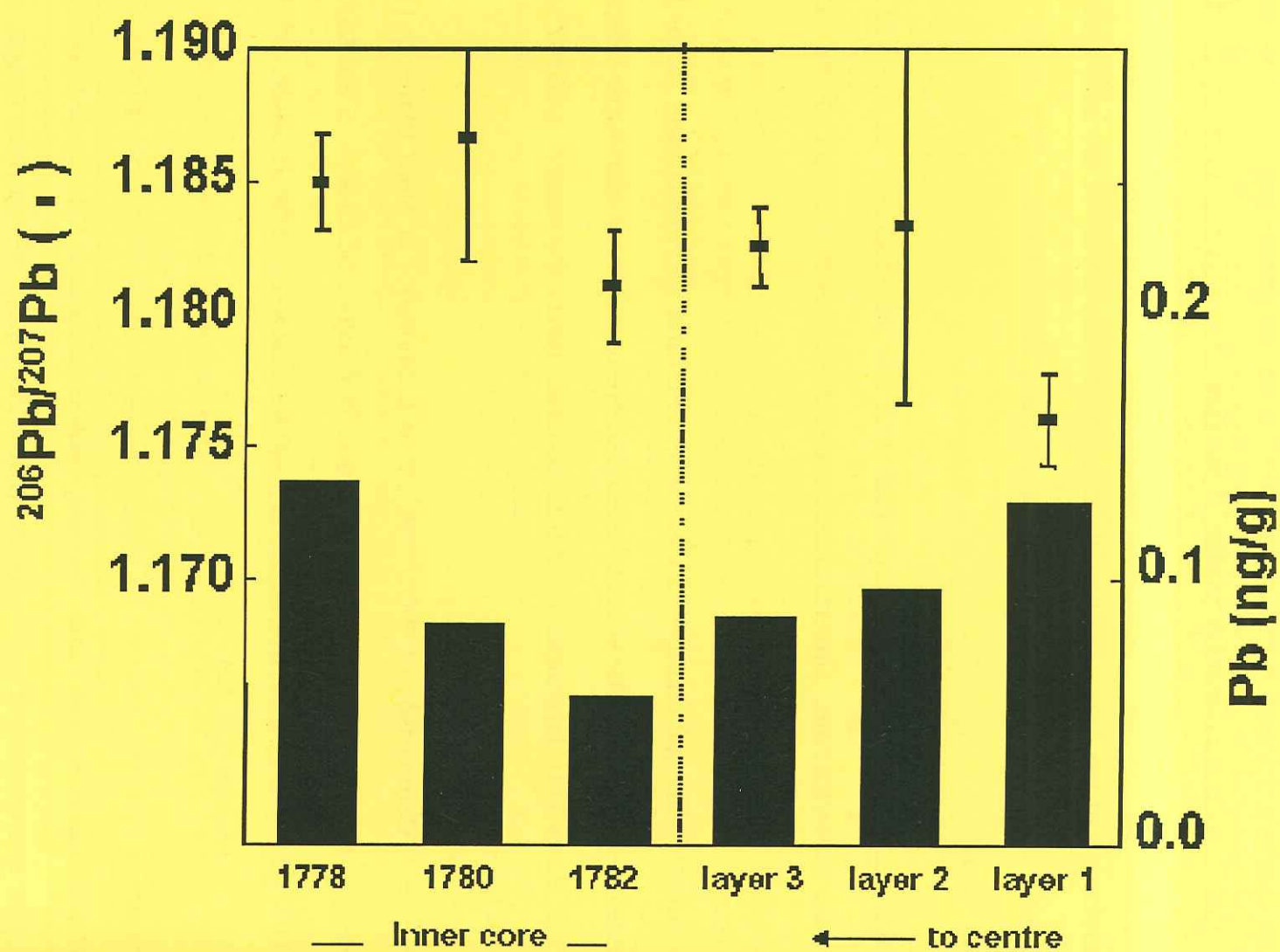


Figure 2

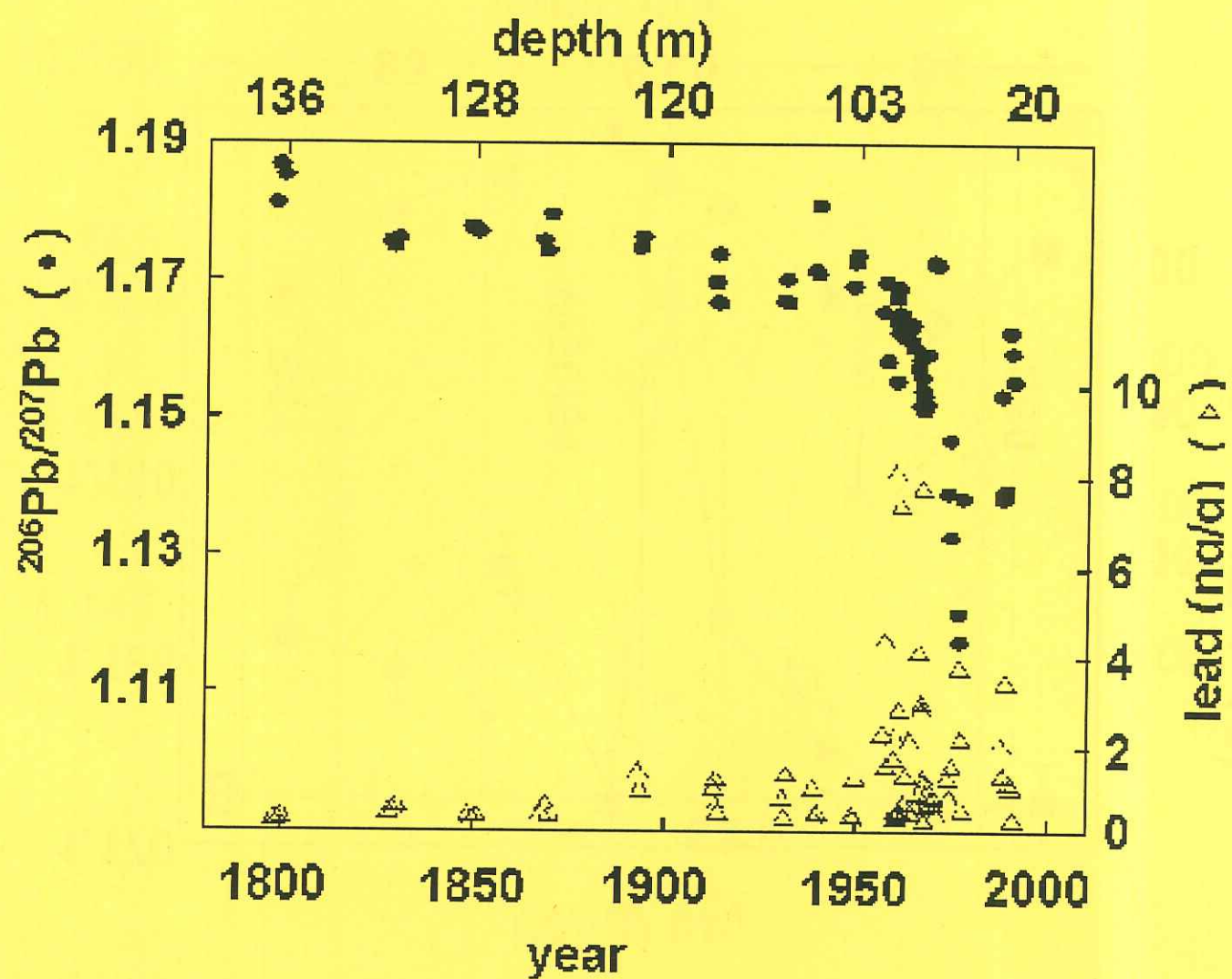


Figure 3a

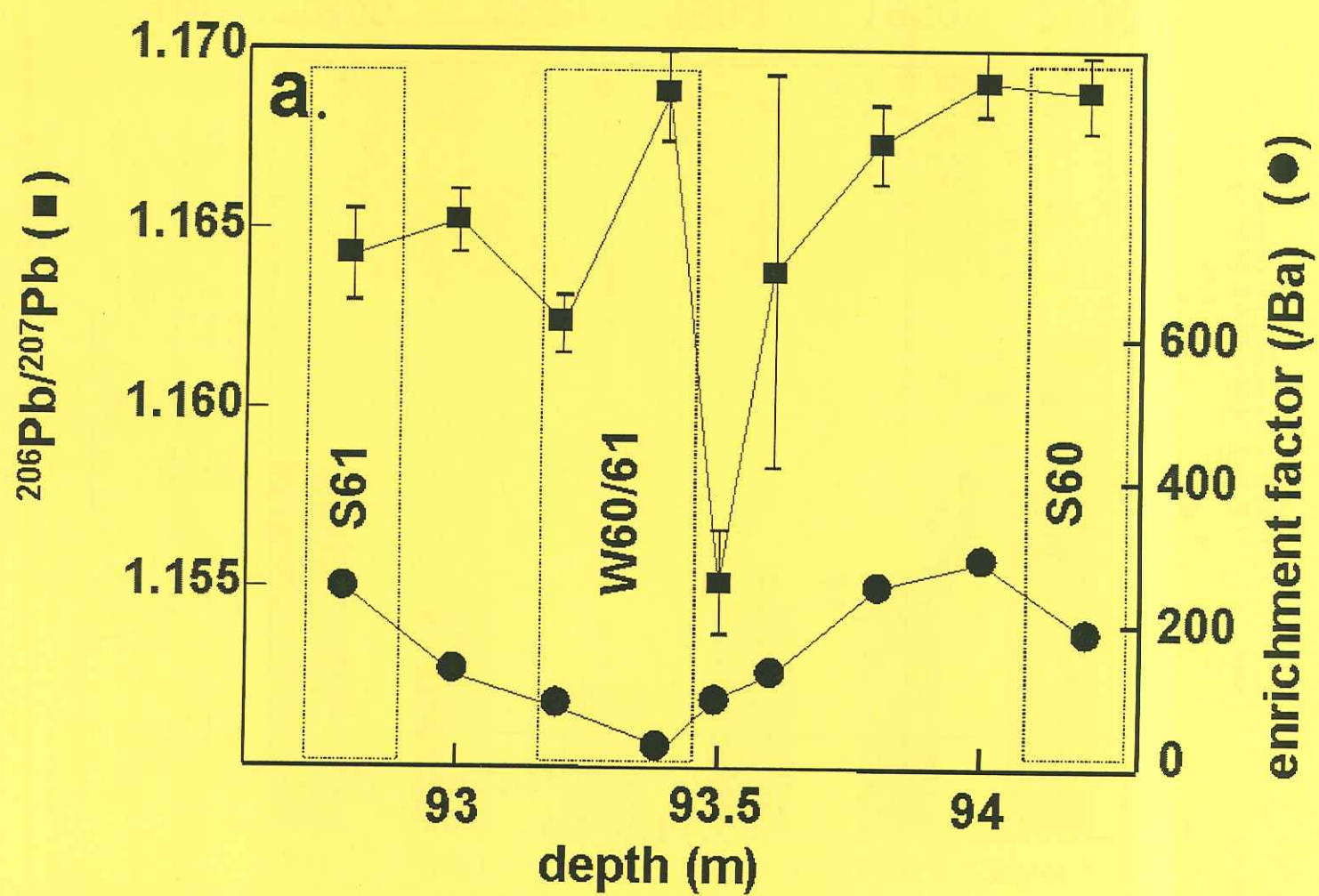


Figure 3b

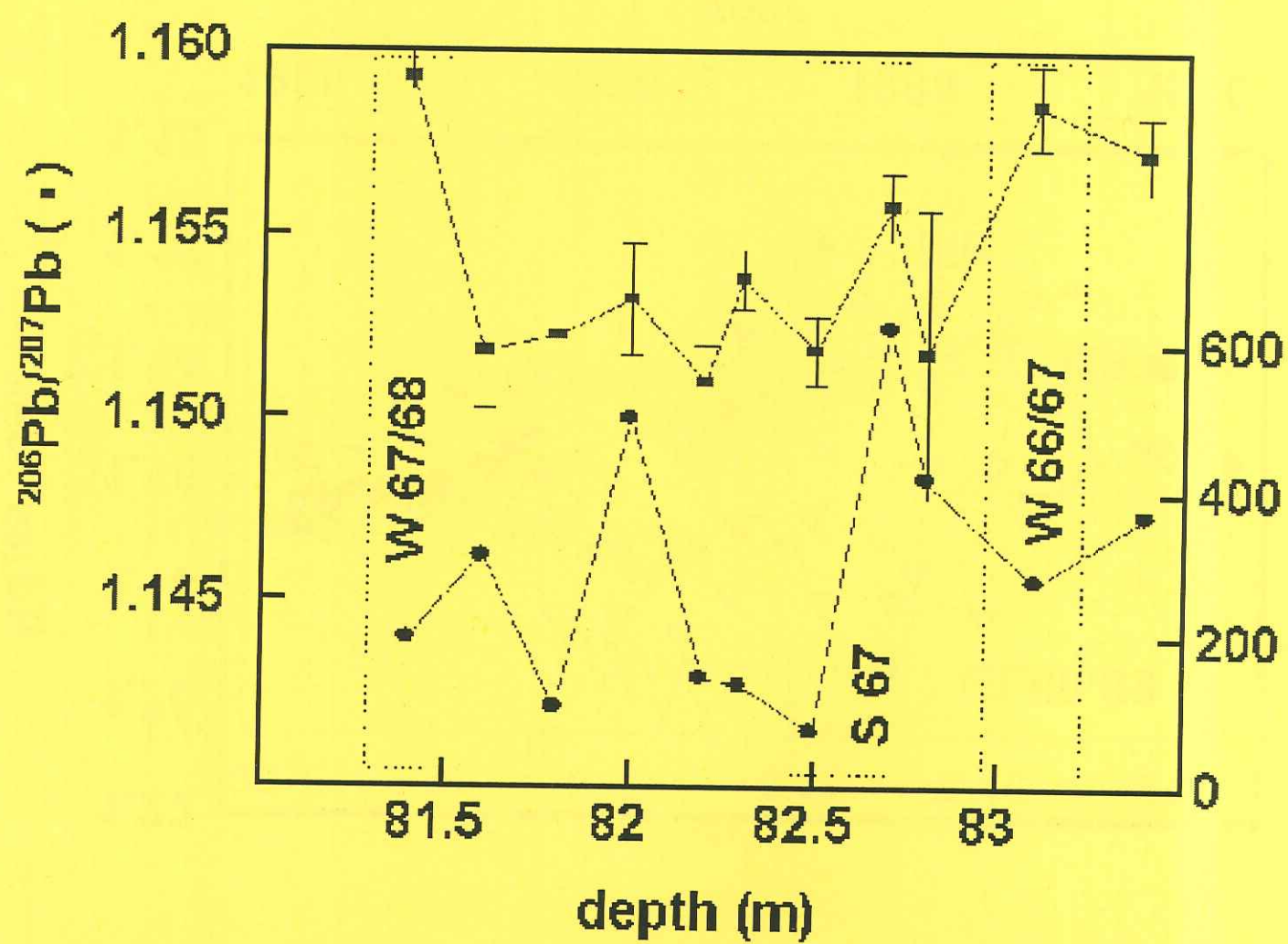


Figure 4

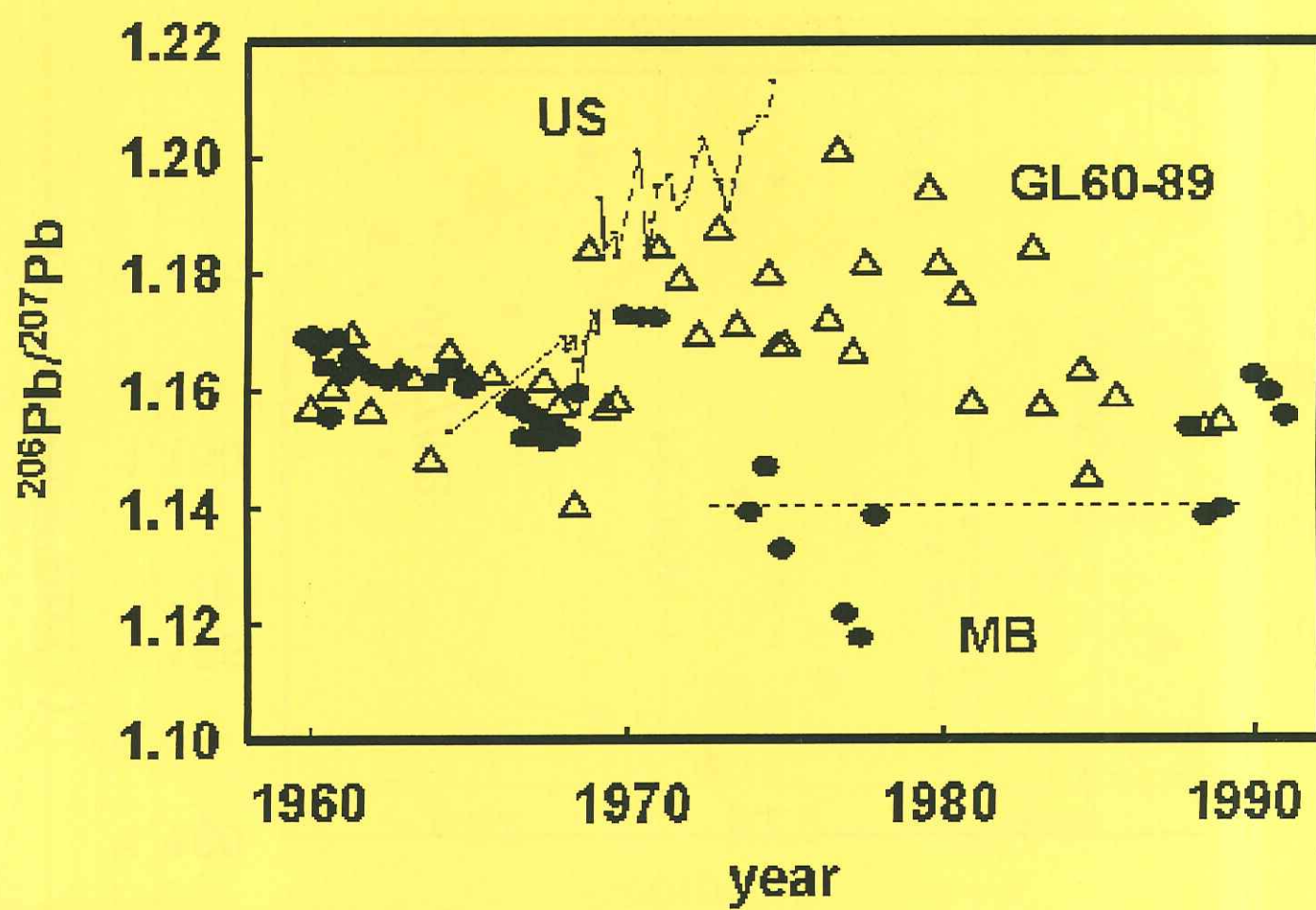
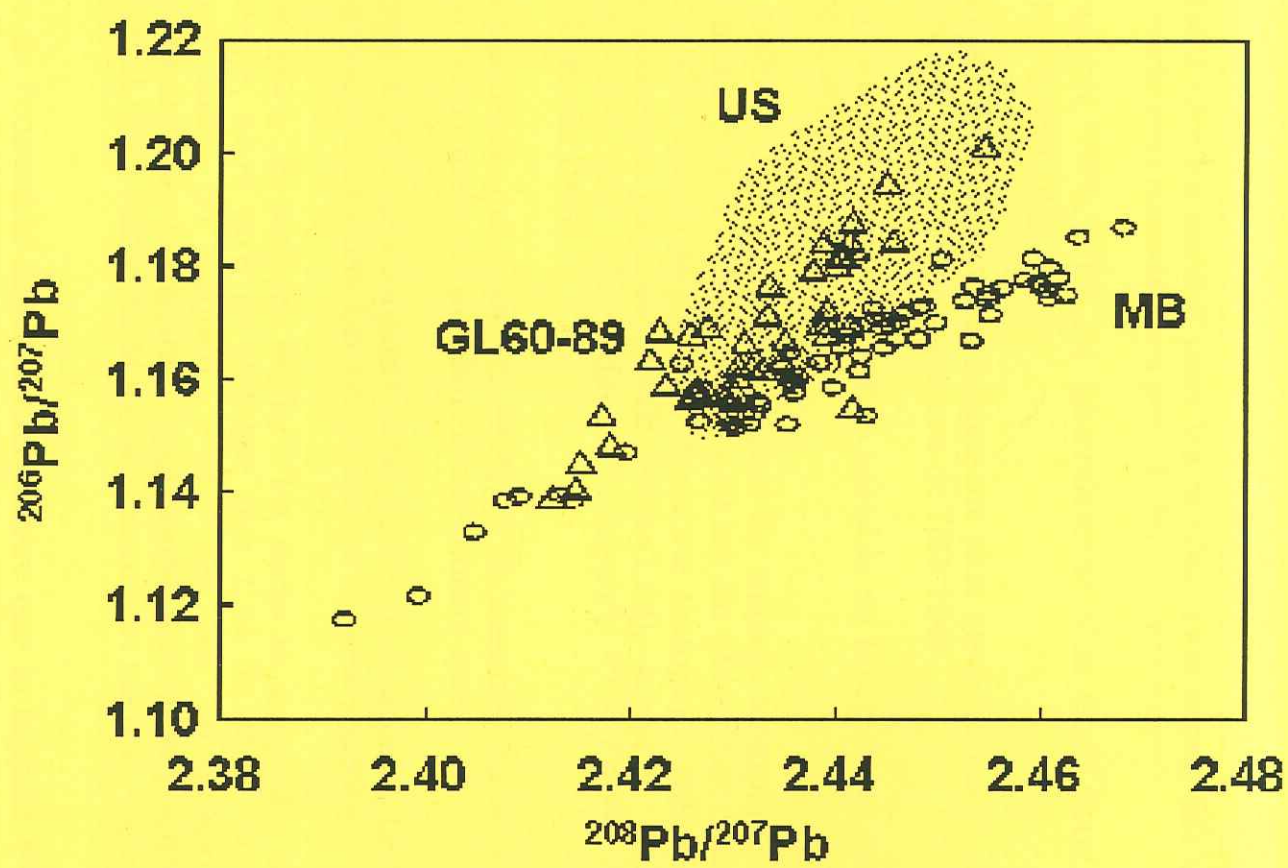


Figure 5



5.4. Principaux résultats

Les concentrations de Pb commencent à augmenter dès le début du vingtième siècle. Ils passent d'une concentration de ~0.5 ppb en moyenne au 19ème siècle à ~1.6 ppb au cours de la période 1960-1980.

L'étude du rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ au cours des années 1960/61 et 1967/68 (c'est à dire les années pour les quelles nous avons fait une étude détaillée des variations saisonnières pour le Pb) montre que:

- Le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ est généralement plus élevé pour 1960/61 que pour 1967/68.
- Le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ est nettement plus élevé au cours des hivers 1966/67 et 1967/68 qu'au cours de l'été 1967.
- La signature isotopique est plus variable en hiver ce qui indique des apports différents.

Entre 1975 et 1981, une expérience de traçage isotopique à grande échelle a été menée à Turin (distant de ~110 km du Mont Blanc) en Italie. A partir d'août 1975, du Pb ayant une signature isotopique différente a été utilisé dans l'essence plombée ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}=1,04$), jusqu'en 1979. Nous observons en effet une chute dans le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dans des échantillons datés de 1977.

La comparaison des rapports $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mesurés dans la neige du Groenland avec ceux mesurés au Mont Blanc montre que:

- de 1960 à 1968 ces rapports sont en très bon accord. Le Pb utilisé en Europe et aux Etats Unis est issu des mêmes sources.
- Après 1971, le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dans la neige au Groenland augmente, alors qu'il se stabilise vers 1,14 au Mont Blanc. Cette augmentation du rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ au Groenland est la conséquence de l'utilisation croissante aux Etats Unis du Pb provenant de la vallée du Mississippi ayant un rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de 1,39.

L'étude de l'ensemble des données montre que le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ change de façon progressive de 1800 à 1960. Ce changement est probablement lié aux émissions des activités minières et de fonte et de la combustion du charbon. De 1960 à 1968, le rapport diminue rapidement reflétant sans doute l'augmentation constante des émissions automobiles. Entre 1974 et 1978, le rapport chute de façon significative, ce qui peut être en partie expliqué par l'expérience de traçage isotopique menée à Turin. Les rapports mesurés dans la neige datée de 1990 indique que ce rapport est comparable à celui mesuré dans la glace déposée vers le milieu des années soixante, ce qui est sans doute lié à l'introduction de l'essence sans Pb.

5.5. Present century record of organo lead pollution in high altitude alpine snow

Present century record of organolead pollution in high altitude alpine snow

Monika Heisterkamp¹, Katja Van de Velde², Freddy C. Adams¹, Christophe Ferrari^{2,3} and
Claude F. Boutron^{2,4}

¹ *Department of Chemistry, University of Antwerp (UIA), B-2610 Wilrijk, Belgium*

² *Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement du CNRS, 54 rue Molière, B. P. 96, 38402 Saint Martin d'Hères, France.*

³ *Institut des Sciences et Techniques de Grenoble, Université Joseph Fourier de Grenoble, 28 Avenue Benoît Frachon, B.P. 53, 38041 Grenoble, France.*

⁴ *Unités de Formation et de Recherche de Mécanique et de Physique, Université Joseph Fourier de Grenoble (Institut Universitaire de France), B.P. 68, 38041 Grenoble, France.*

Abstract

Organolead compounds have been analyzed by gas chromatography with microwave induced plasma atomic emission spectrometry (GC - MIP AES) in a series of snow pit and snow/ice core samples deposited in a high altitude site in the Mont Blanc area between 1962 and 1994. Measured concentrations range from 0.1 to 3 pg/g for dimethyllead (DML: $(\text{CH}_3)_2\text{Pb}^{2+}$), from 0.08 to 3.4 pg/g for trimethyllead (TML: $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}^+$), from 0.01 to 0.57 pg/g for diethyllead (DEL: $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Pb}^{2+}$) and from 0.01 to 0.13 pg/g for triethyllead (TEL: $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Pb}^+$). No organolead compounds were detected in ice deposited before 1962. Concentrations of total alkyllead are found to increase from 1962 till the late 1980s but then decline significantly during the 1990s. As organolead compounds are tracers of lead additives used as anti-knocking agents in leaded gasoline, changes in consumption of these species in France were compared with the obtained data. A delay of several years was observed between the restricted consumption of these additives and the subsequent decrease in concentrations observed in alpine snow and ice. Furthermore, the data were compared with two records for organolead pollution obtained for the northern hemisphere, one for Central Greenland snow and the other for vintages originating from the Rhône valley in Southeast France.

Introduction

Murozumi et al.ⁱ made the first successful determination of lead concentrations in remote Greenland snow and ice. This investigation showed a large scale atmospheric pollution and gave rise to a long argument about to what extent human activities have modified the lead and other heavy metal levels in the entire terrestrial atmosphere^{ii-iv}. To evaluate the change in lead concentrations, measurements were made for Greenland ice and snow dated from 8000 years BP to present^{v,vi}. The results showed a ~100-fold increase in lead concentrations over the past

three millennia. The prominent role of organolead compounds, which are used as anti-knocking agents in leaded gasoline for motor vehicles, was unambiguously demonstrated in this large scale pollution by isotopic analysis and speciation analysis of the different lead species in Greenland snow and ice^{vii,viii}.

Organolead analysis of Greenland snow revealed a straightforward illustration of the impact of anti-knocking agents on the global environmental pollution of lead. Undetected in snow layers deposited prior 1930, the organolead concentrations undergo a 5-fold increase from the early seventies until their maximum in the early 1980s. Until now, no investigations were made in snow and ice archives of mid latitude glaciers while such data could provide valuable information on the history of the regional atmospheric pollution. To our knowledge, the only record obtained for organolead species was obtained by analyses of old wine vintages^{ix}. The analyses of 19 Châteauneuf-du-Pape vintages covering 40 years of grape collection, allowed tracing the local atmospheric pollution for these species.

This paper presents a record from the early 1960s to 1994 of organolead species in high altitude alpine snow. Isotopic composition and total lead concentrations of the samples were analyzed by Rosman et al.^x; these data were used for the interpretation. They were obtained from the analysis of various sections of a snow/ice core drilled at a high altitude location in the Mont Blanc massif at the French - Italian border. Analyses were performed using GC - MIP AES after propylation of the different ionic organolead species using either an appropriate Grignard reagent or sodium tetrapropylborate.

Experimental

Field drilling and sample dating

Samples dated from before 1994 were taken from a 140 m snow/ice core in June 1994 at an altitude of 4250 m, about 1.5 km north west of the summit of Mont Blanc, close to the French - Italian border (45°50'N; 6°51'E)^{xi}. The samples dated from 1994 came from a 1.4 m deep snow pit made near the drilling site. The relevant parameters of the sampling site are as follows: mean annual temperature -11°C, mean annual snow accumulation rate 3.5 m water/year, close off depth at 60 m and ice core diameter 10 cm. In order to minimize contamination during drilling and sampling procedures a Teflon® (PTFE) coated drill was used, and operators handling the core sections wore clean room garb and shoulder length polyethylene gloves. The different sections were individually sealed in acid cleaned polyethylene bags and transported frozen to the laboratory (LGGE).

The 43 analyzed samples can be correlated to a time period between 1956 and 1994. No organolead compounds were found in samples reflecting the period before 1962, therefore data from that period are not added in this paper. The depths of the different samples analyzed for organolead species range from the surface down to 90.6 m (year 1962). 32 samples came from the ice core. Each ice core section was decontaminated at the LGGE using the ultra clean procedures described by Candelone et al.^{xii}. Successive veneers of ice or snow were mechanically removed from the outside to the central part of each section inside a laminar flow clean bench at -10°C to get the innermost part of the core. This inner core was then divided into 3 parts.

The other 11 samples came from the snow pit that was hand dug down to a depth of 1.4 m; the operator was wearing clean room garb and polyethylene gloves. A 20 cm thick snow layer

was cut back from the vertical sampling wall with an acid cleaned polyethylene shovel in order to prepare a fresh surface. Acid cleaned 1 l wide mouth bottles were pushed horizontally through the sampling wall. Then the bottles were capped again and preserved in double sealed acid bags. Each part of the inner core and veneer layer was melted separately inside a clean bench in the clean room at the LGGE to allow sub-aliquots of each original sample to be taken and distributed to the different laboratories using ultra clean procedures^{xiii}.

The upper part (down to 115 m) of the core was dated by combining known reference levels from atmospheric nuclear weapon tests and the Chernobyl accident and a glaciological ice flow model^{xi}. The precision of the ages so obtained is excellent in this part of the core (seasonal resolution). Dating of the snow pit samples was less certain, but from estimation of the annual deposition rates, it was a fairly good assessment to infer the bottom of the pit to snow deposited during March/April 1994 and the top to mid June 1994.

Sample preparation and analysis

Two different sample preparation procedures were applied for the speciation analysis of organolead compounds in the alpine snow. For these samples, the matrix is very simple but the concentrations are very low at a few fg g⁻¹ levels in some cases. Separation and detection of the organolead species was performed using GC coupled to MIP AES for all samples.

The samples reflecting the years 1990 and earlier were analyzed according to a single step procedure developed for polar snow^{xiv}. The lead species were derivatized using sodium tetrapropylborate and simultaneously extracted into hexane. Inorganic lead species were masked by adding a 0.1 M aqueous solution of the disodium salt of ethylenediamine tetraacetic acid dihydrate (EDTA) in order to avoid insufficient derivatization or memory effects

caused by overloading of the detector. Based on 5 μ l injection and 50 g sample, detection limits between 150 and 200 fg/g could be obtained for the different organolead species.

The fresh snow samples were analyzed according to the procedure described by Lobinski et al.^{xv}. Using this method, detection limits between 10 and 20 fg/g can be calculated for the different species based on 25 μ l injection and 50 g sample.

Preparation of the samples was performed in a laminar flow of a clean bench equipped with a HEPA filter in order to minimize contamination from organolead associated to the particular form. Procedural blanks were checked each day before starting the analyses of the standards and samples.

Results and discussion

Total alkyllead concentrations

Time changes in total alkyllead (TML, DML, TEL and DEL) and total lead concentrations are presented Figure 1. Measured concentrations range from 0.1 to 3 pg/g for DML, from 0.08 to 3.4 pg/g for TML, from 0.01 to 0.57 pg/g for DEL and from 0.01 to 0.13 pg/g for TEL.

Concentrations show wide ranges which, to some extent, result from an artifact of sampling, because the sampling intervals integrate short periods of time (one to several months) and show seasonal influences. Despite these important short-term changes, some long-term trends appear. No organolead compounds were detected in ice dated from before 1962. A significant increase in total alkyllead concentration is observed after 1965. From 1965 to the end of the 1980s, total lead concentrations remain high, but during the 1990s concentrations drop by about a factor of 3.

The increase observed after 1965 can probably be explained by the combined effect of the important increase in automobile traffic in all Western European countries and one local event: the opening of the Mont Blanc road tunnel. The tunnel was opened to road traffic in July 1965 and the traffic continuously increased during the following years. In 1967, about 540,000 automobiles and 60,000 trucks passed through the tunnel. A large fraction of the automobiles were gasoline-powered vehicles, which used leaded fuel. Both in 1967 and 1960, Pb concentration in leaded gasoline was 0.6 g/l in France and Italy.

The drop in total alkyllead concentrations observed during the 1990 is obviously linked with the reduction in the Pb emissions from motor vehicles. Figure 2 shows the amounts of leaded and unleaded gasoline sold in France from 1960 to 1995, and the amounts of Pb present in the sold gasoline. The decrease in total alkyllead is then explained by the combined effect of lower lead concentrations in the gasoline and the increasing use of unleaded gasoline and the use of unleaded gasoline increased steadily. Since 1991, Pb concentrations in leaded gasoline are fixed at maximum of 0.15g/l. But surprisingly this decrease arrives at a much later time in the sample measured.

Seasonal effects on organolead compounds

Previous investigations on several heavy metals including Pb in snow dated from the 1960s have shown that the heavy metal content of Mont Blanc snow is determined both by meteorological and source parameters^{xvi}. Pronounced seasonal variations by up to two orders of magnitude were observed with the highest concentrations in summer and the lowest concentrations in winter. These variations are largely linked with the changing structure of the regional troposphere, which prevented the transfer of pollutants to higher altitudes in winter but not in summer.

Organolead compounds were determined in aliquots of the same samples, for which total lead concentrations were analyzed by Van de Velde et al.^{xvi}. These samples include the periods from summer 1960 to summer 1961 and winter 1966/67 to winter 1967/68. No organolead compounds were found in the samples corresponding to the year 1960/61. Figure displays the seasonal variations observed in the samples dated from the year 1967/68.

No consistent trend was evident in total alkyllead concentrations although winter concentrations were lower than summer concentrations. Considering the fraction of lead present as organolead compounds in the 9 aliquots (Table 1), it can be seen that the percentage of organo compounds is higher during the winter.

Seasonal variations in the isotopic composition were also investigated in the same samples^x. Their results show that the local pollutants, which arrive during summer periods, tended to be relatively richer in lead than that arriving from distant source regions during winter periods. For the year 1967/1968, the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio was consistently higher in the distant source regions contributing pollutants to the Alps at that time. These trends are not observed for organolead compounds, no clear seasonally mechanisms seem to regulate the delivery of these species to the snow. In fact, the difference of behavior between organolead compounds and inorganic lead can tentatively be explained in terms of transport. During summer periods the lifting up of the boundary layer is a major feature in the meteorological changes occurring from spring to summer. It involves intensification in the vertical mixing allowing more particulate material to reach the high altitude locations in the Alps. This effect has a lower impact on organolead compounds, which are mostly carried in the vapor phase.

This conclusion was confirmed by analyzing an additional series of snow samples from the Mont Blanc, which cover a range of snow deposited between March/April and end June 1994. It can be argued that the series does not record a full year of deposition, but it includes the

important spring-summer transition, which is a period where drastic changes are known to occur in the meteorological patterns. Also here, the concentrations of the different organolead species vary over a much smaller range than those of total lead, which is in good agreement with the data obtained from the snow/ice core described above.

The distribution between the species is rather stable without striking variations, whereas the total lead concentrations show a 10-fold increase. Methyllead occurs as main species making up between 60 and 97% (83% in average) of the total organolead, but ethyllead was also detected. Concentrations of TML and DML range between 93 and 430 fg/g and from 104 to 1013 fg/g, respectively, whereas TEL was present in concentrations between 3 and 146 fg/g and DEL from 9 to 42 fg/g. These samples were analyzed several months before the other set of samples applying derivatization using a Grignard reagent. The procedural blanks and detection limits of the instrument were not the same. So it is possible that ethyllead species were present in the snow/ice core samples but that the concentrations were below the detection limit of the method based on *in-situ* propylation.

Comparison of organolead compounds in Mont Blanc and Greenland snow and ice

Lobinski et al.^{vii} analyzed a snow core record of organolead pollution at Summit (Central Greenland). The concentrations found show an increasing trend since the early 1970s until begin of the 1980s. This general trend is in good agreement with what is observed for Mont Blanc snow and ice. Their concentrations range from ~0.05 to 0.5 pg/g, whereas Mont Blanc concentrations range from ~0.5 to 5 pg/g, i.e. one order of magnitude higher. When compared, the patterns of distributions between species are very different for the two records. While no methyllead compounds were found in Greenland snow, the reversed situation was observed for Mont Blanc snow and ice with methyllead being the main species of organolead.

This can be explained by the fact that in USA, Canada and China pure tetraethyllead was added as anti-knocking additives in leaded gasoline while the European countries started from the 1960s to use enriched commercial mixtures with tetramethyllead. Addition of tetramethyllead was performed especially in winter because it enhanced the blend efficiency at lower temperature^{xvii}. The ratio could amount to unity in some countries like Belgium and Germany and increase up to 2:1 in favor of methyllead in Denmark. Such discrepancy could indicate that organolead emitted from Western European countries contribute in different ways to the organolead burden in Greenland and in the Alps. The organolead deposited in Greenland snow is only scarcely affected by Western European emissions and hardly influenced by North American emissions, whereas the former are the major anthropogenic source for Mont Blanc snow and ice^{xvi,xviii,xix}. The transport patterns are also rather different for the two sites. Obviously, Mont Blanc is much closer to anthropogenic sources than Central Greenland. Hence, the residence time in the atmosphere and thus the reaction time for photochemical processes was longer for the organolead species deposited in Greenland snow than in Mont Blanc snow, which explains the higher organolead concentrations of the latter core.

Comparison of organolead compounds in Mont Blanc and vintages of wine

Lobinski et al.^{ix,xx} analyzed 19 Châteauneuf-du-Pape vintages covering 40 years of grape collection. This vineyard is located in the vicinity of two major highways (A7 and A9) in the Rhône Valley in Southeast France. Concentrations in these vintages were two to three orders of magnitude higher than those found in Mont Blanc snow and ice samples. Some TEL compounds were already detected in a vintage from 1950. Then the concentrations doubled in 1962, i.e. the year when organolead compounds were first detected in Mont Blanc samples. The ethyllead compounds decline sharply in the mid-sixties, as the fraction of TML was

increased drastically in leaded gasoline in Europe due to the introduction of methyllead compounds as anti-knocking agents. These methyllead species were detected in vintages from 1962 and younger with a continuous increase in methyllead concentrations reaching a maximum in the late 1970s. During the 1980s, the organolead content of the wine declined again. This early diminution was not observed in Mont Blanc snow and ice where a clear diminishing in organolead content is only observed in the late 1980s. In fact, organolead compounds in vintages follow closely the lead consumption trend shown in Figure 2. Thus, important differences exist in the general time trends of organolead compounds at these two sites, which are probably due to their difference in height. Generally, TML concentrations in the vintages are 10 times higher than those of TEL. Comparing these results with those obtained from the samples of the snow pit, approximately the same ratios are observed in the snow. In other terms, these results confirm that the composition of the snow deposited at Mont Blanc reflects mainly Western European sources.

Acknowledgements

A research grant from the F.W.O. – Vlaanderen to M.H. is gratefully acknowledged. This work was supported in France by the Institut Universitaire de France, the Ministry of the Environment, the Agency de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie des Sciences de l'Univers, and the University Joseph Fourier of Grenoble. Field sampling was supported by Région Rhône Alpes and the Ministry of the Environment (Environment Program of CNRS). We thank R.J. Delmas, S. Hong, A. Manouvrier and C. Rado for their very kind participation in ice drilling. The authors thank Prof. Pat Sandra and Jos Vandyck (University of Ghent, Belgium) for synthesis of the sodium tetrapropylborate

References

- (1) Murozumi, M.; Chow, T.J.; Patterson, C.C.; *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1969**, 33, 1247-1294.
- (2) Peel, D.A. In the environmental record in glaciers and ice sheets. Eds. H.Oeschger and C.C. Langway, Jr., John Wiley & Sons, 1989, pp 207-223.
- (3) Wolff, E. W.; *Mar. Poll. Bull.*, **1992**, 25, 274-280.
- (4) Boutron, C.F., *Environ. Rev.* **1995**, 3, 1-28.
- (5) Candelone, J.P., S. Hong, C. Pellone and C.F. Boutron, *J. Geophys. Res.*, **1995**, 100, 16605-16616.
- (6) Hong, S.; J.P. Candelone, C.C. Patterson and C.F. Boutron, *Science*, **1994**, 265, 1841-1843.
- (7) Rosman K., W. Chisholm, C.F. Boutron, J.P. Candelone and U. Görlach, *Nature*, **1993**, 362, 333-334.
- (8) Lobinski R., C.F. Boutron, J.P. Candelone, S. Hong, J. Szpunar-Loblinska and F.C. Adams, *Environ. Sci. Technol.*, **1994**, 28, 1467-1471.
- (9) Lobinski R., C. Witte, F.C. Adams, P.L. Teissedre, J.C. Cabanis, C.F. Boutron, *Nature*, **1994**, 370, 24.
- (10) Rosman, K. J. R.; Ly, C.; Van de Velde, K.; Boutron, C. F. *Earth Planet. Sci. Lett.*, submitted.
- (11) Vincent, C., M. Vallon, F. Pinglot, M. Funk and L. Reynaud, *J. Glaciol.*, **1997**, 43, 513-521.
- (12) Candelone, J.P., S. Hong and C.F. Boutron, *Anal. Chim. Acta*, **1994**, 229, 9-16.

- (13) Boutron, C.F., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **1990**, 337, 482-491.
- (14) Heisterkamp, M., Adams F.C., *J. Anal. Atom. Spectrom.*, in press.
- (15) Lobinski R., C.F. Boutron, J.P. Candelone, S. Hong, J. Szpunar-Lobinska and F.C. Adams, *Anal. Chem.*, **1993**, 65, 2510-2515.
- (16) Van de Velde, K., C.F. Boutron, C. Ferrari, T. Bellomi, C. Barbante, S. Rudnev and M. Bolshov, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **1998**, 164, 521-533.
- (17) Van Cleuvenberg, R.J.A., F.C. Adams, *Environ. Sci. Tech.*, **1992**, 26, 1354-1360.
- (18) Kahl, J.D.W., D.A. Martinez, H.D. Kuhns, C.I. Davidson, J.L. Jaffrezo and N.R.P. Harris, *J. Geophys. Res.*, **1997**, 102, 26861-26876.
- (19) Négrel, P. and S. Roy, *Appl. Geochem.*, **1999**, in press.
- (20) Lobinski, R., Szupurna-Lobinska, J., Adams, F.C., Teissedre, P.L. and J.C. Cabanis, *J. AOAC Intern.*, **1993**, 76, 1262-1267.

Table 1: Seasonal variations in isotopic composition and organolead fractionating in ice dated from 1967/68.

| | Winter 1966/67 | Summer 1967 | Winter 1967/68 |
|--|----------------|-------------|----------------|
| Concentration total Pb | 715 | 8540 | 660 |
| Concentration total organolead | 0.95 | 2.03 | 0.63 |
| % lead present as organolead compounds | 0.13 | 0.02 | 0.1 |
| Isotopic ratio $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ | 1.1592 | 1.1558 | 1.1585 |

Figure Captions

- Figure 1: Time changes in total alkyllead and total lead concentration from 1962 to 1994 in Mont Blanc snow and ice.
- Figure 2: Amounts of leaded (gray colored bars) and unleaded (black colored bars) gasoline sold in France from 1960 till 1995, and the total amount of lead present in the sold gasoline.
- Figure 3: Seasonal variations observed in Mont Blanc ice samples deposited from winter 1966/67 to winter 1967/68.

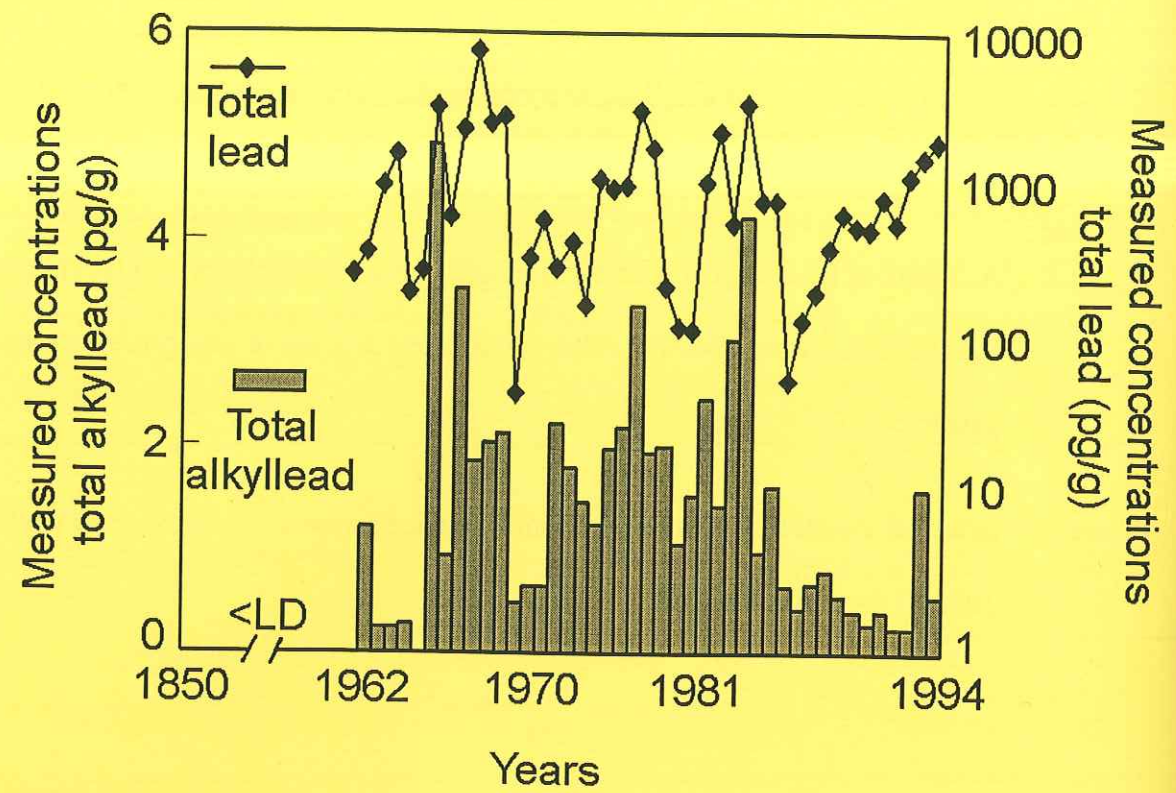


Figure 1

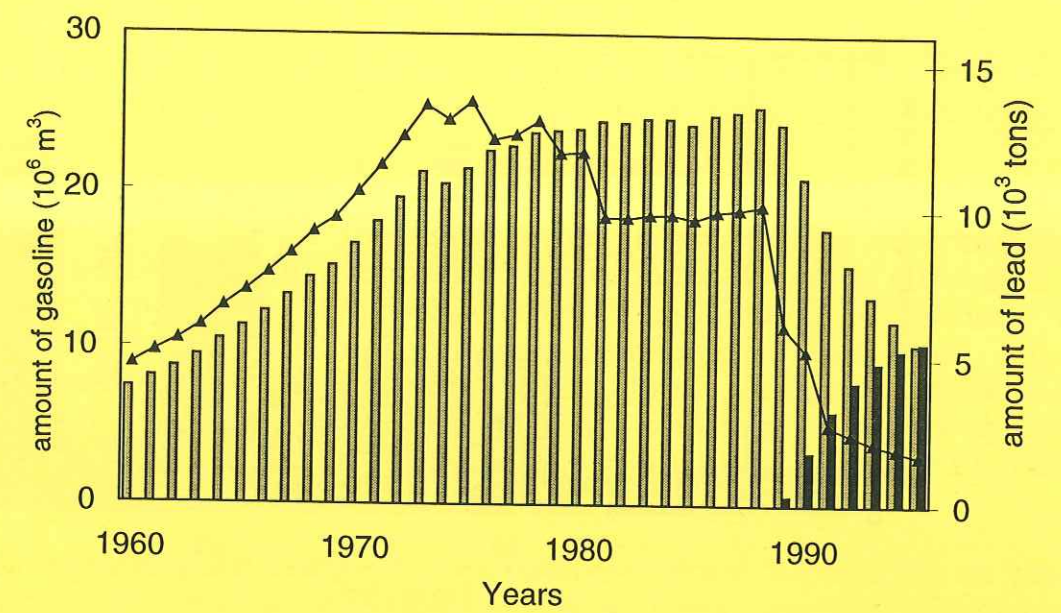


Figure 2

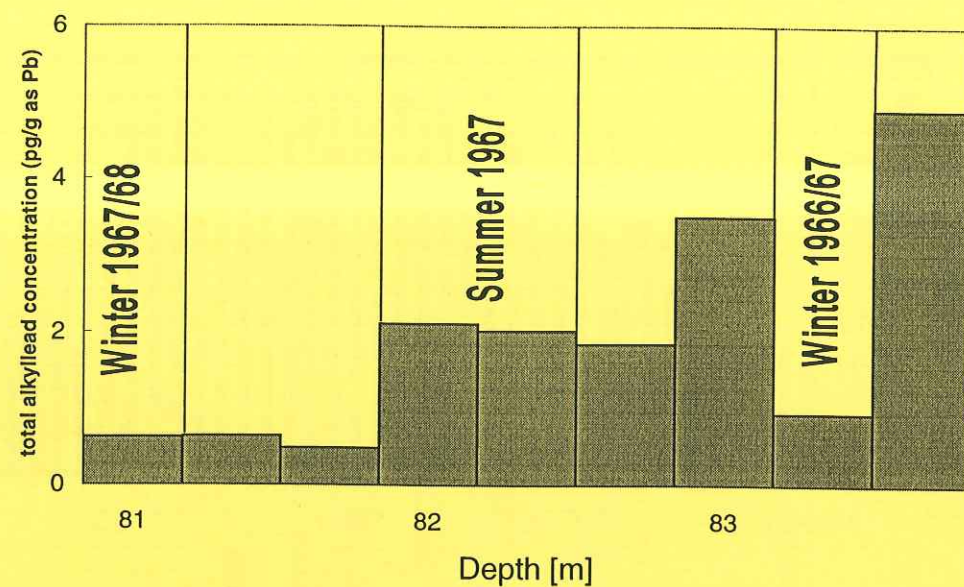


Figure 3

5.6. Principaux résultats

Variations à long terme

Etant donné que les intervalles de temps intégrés par les échantillons sont très courts (de l'ordre de quelques mois, ou moins), nous observons des variations importantes d'un échantillon à un autre. Cependant des variations à long terme apparaissent clairement. Avant 1962, aucun composé organo plombé n'a été détecté, puis après de 1966, nous constatons une augmentation importante des concentrations. Ces dernières atteignent un maximum à la fin des années 1980, puis diminuent nettement pendant les années 1990.

La source quasi unique de ces composés étant les additifs au plomb dans l'essence, nous avons comparé nos données avec les changements dans la consommations de ces additifs en France. La consommation des additifs au plomb diminuent dès la fin des années 1970. Le retard observé dans la diminution des concentrations d'organo plombés dans la neige s'explique éventuellement par le temps de résidence de ces composés dans l'atmosphère qui est plus long que pour le plomb inorganique qui est sous forme d'aérosols.

La nette augmentation observée à partir de 1966, peut s'expliquer en partie par l'ouverture du tunnel du Mont Blanc en juillet 1965, qui a engendré un trafic très important dans les vallées environnantes, combinée avec l'augmentation générale du trafic automobile en Europe de l'Ouest à cette époque.

Variations à court terme

Contrairement à ce qui observé pour le plomb inorganique, et pour la composition isotopique pour l'année 1967/68, nous n'observons pas de variations saisonnières bien claires pour les organo plombs. Il existe des variations relativement importantes mais elles ne sont pas liées de façon évidente avec les changements de la structure verticale de la troposphère régionale. Même si les concentrations en organo plomb sont plus faibles en hiver qu'à d'autres périodes de l'année, le pourcentage de plomb total sous forme de composés organo plombés est plus important en hiver. Cette différence de comportement peut s'expliquer en termes de transport. Le plomb qui est essentiellement sous forme particulaire atteint plus facilement les sites de haute altitude en été, mais ces mécanismes de transport n'ont pas le même effet sur les composés organo plombés qui sont essentiellement présents dans l'atmosphère sous forme gazeuse.

neige déposée au Groenland central

L'allure générale est très similaire, mais les concentrations au Mont Blanc sont un ordre de grandeur au dessus de celles mesurées dans la neige du Groenland. Par contre la distribution des espèces mesurées au Groenland est très différente de celle au mont Blanc. Au Mont Blanc nous trouvons essentiellement des espèces di et tri méthyle plomb, et très peu, voir pas du tout d'espèces di et tri éthyle plomb, nous observons la situation inverse au Groenland. Ceci vient essentiellement du fait que la composition des mélanges commerciaux est très différente en Europe de l'Ouest et en Amérique du nord ou en Asie. En effet alors qu'en Europe ces mélanges contiennent en grande partie des espèces méthylées, en Amérique du Nord ou en Asie du plomb tetra éthyle pur (ou avec très peu de tétra méthyle plomb) est utilisé pour les additifs.

échantillons de vins de la vallée du Rhône

Nous trouvons la même répartition entre composés méthylés et éthylés qu'au Mont Blanc, puisque les espèces éthylées ne représentent que 10% de l'ensemble des composés organo plombés. Les concentrations dans le vin sont en moyenne 1000 fois plus élevées que dans les neiges et glaces du Mont Blanc. Contrairement à ce qui observé au Mont Blanc, les concentrations commencent à décroître plus tôt, et suivent bien l'allure de la courbe de la consommation des organo plomb dans les additifs.

Ainsi au vue de ces résultats nous pouvons confirmer le fait que le Mont Blanc subit essentiellement l'influence des sources anthropiques de l'Europe de l'ouest. Les émissions régionales ont donc une influence importante sur la qualité de la neige déposée au Mont Blanc.

5.7. Colle Gnifetti (Mont Rose)*Présentation des données*

La figure 5.2 ci-dessous montre les variations des concentrations du Pb du XVIIème siècle aux années 1990 mesurées dans les neiges et glaces du Colle Gnifetti.

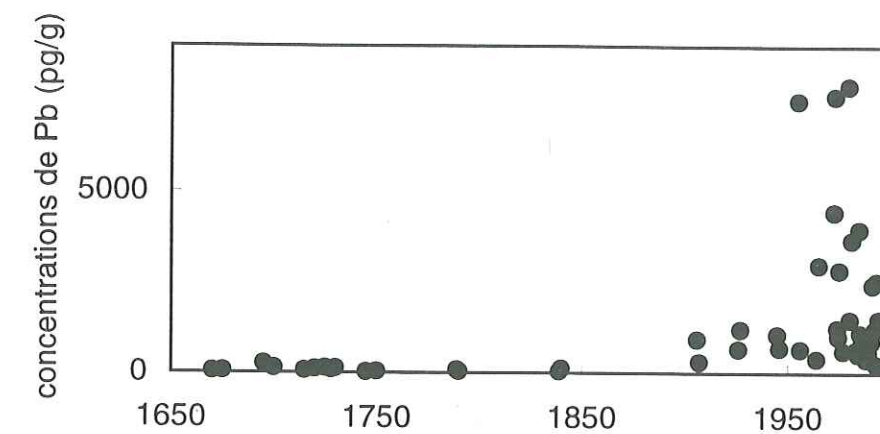


Figure 5.2 : Variations de la concentration de Pb dans les neiges et glaces du Colle Gnifetti.

Nous observons une augmentation très importante des concentrations au début du vingtième siècle. Nous avons calculé la concentration moyenne pour différentes périodes dans le tableau ci-après :

| | Avant 1900 | 1906-1956 | 1964-1980 | 1981-1989 | 1990-1994 |
|------------------------------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Concentration moyenne en Pb (pg/g) | ~100 | ~1630 | ~3050 | ~1410 | ~1260 |

Tableau 5.1: Concentrations moyennes du plomb pour différentes périodes dans les neiges et glaces du Colle Gnifetti.

Les concentrations augmentent d'un facteur ~30 entre la période pré 1900 et les années 60/70. Ensuite, les concentrations baissent sensiblement d'un facteur 2.4 entre le début des années 80 et 1994.

Comparaison avec le Mont Blanc

Nous pouvons faire la même remarque que précédemment (section 4.4.) concernant le facteur d'augmentation. Ce facteur est nettement plus élevé au Colle Gnifetti puisqu'il atteint ~30 alors qu'au Dôme du Goûter l'augmentation serait plutôt d'un facteur ~10. Les périodes de début d'augmentation et de diminution des concentrations semblent coïncider. Mais le nombre d'échantillons datés de la fin du dix-neuvième ou du début

du vingtième siècle n'est pas suffisant pour permettre de dater précisément l'augmentation. Les facteurs de diminutions par contre sont similaires.

Le tableau ci-dessous nous donne les concentrations moyennes, minimales et maximales observées dans les neiges et glaces des deux massifs pour le 19^{ème} siècle, puis pour la période pendant laquelle les concentrations de Pb atteignent un maximum. L'ordre de grandeurs des concentrations est comparable pour les deux massifs, mais les concentrations maximales sont plus fortes au Colle Gnifetti.

| Pb | 19ème siècle | | Maximum | |
|----------------|--------------|----------------|------------|----------------|
| | Mont Blanc | Colle Gnifetti | Mont Blanc | Colle Gnifetti |
| <i>min-max</i> | 55-312 | 40-130 | 48-4675 | 393-7631 |
| <i>moyenne</i> | 180 | 85 | 1000 | 2935 |

Tableau 5.2: Comparaison des concentrations moyennes, minimales et maximales pour Pb au Mont Blanc et au Colle Gnifetti

CHAPTRE 6

VARIATIONS A LONG TERME POUR LE CHROME, COBALT, MOLYBDENE ET ANTIMOINE

6.1. Introduction

Nous avons étudié les variations à long terme pour le Co, Cr, Mo et Sb. Les échantillons du Mont Blanc couvrent une période d'environ deux cent ans, soit du début de la Révolution Industrielle jusqu'au début des années 1990. Nous avons analysé 74 échantillons par DF-ICP-MS-MN. En fonction de données sur les sources naturelles et anthropiques de ces métaux et sur la taille des particules émises par les ces sources, nous avons essayé de dégager les variations à court et long terme pour ces métaux. Nous disposons aussi de 48 échantillons du Colle Gnifetti : 22 échantillons proviennent d'une carotte forée en 1982, les autres 26 d'une carotte forée au même endroit en 1994. Ces échantillons couvrent une période plus longue (de 1994 à fin XVII^{ème} siècle), par contre le profil est non continu car pour le XIX^{ème} siècle, par exemple, nous ne disposons que de deux échantillons. Les résultats obtenus pour la neige et glace du mont Blanc ont été publié dans un journal à referee : « Environmental Science and Technology ». En ce qui concerne les résultats obtenus pour le Colle Gnifetti, nous les avons données dans ce manuscrit (section 6.5.), mais ils n'ont pas encore fait l'objet d'une publication. Dans la section 6.5., nous avons aussi comparé le profil du Colle Gnifetti avec celui obtenu pour le Mont Blanc.

6.2. Résumé

Les concentrations de Co, Cr, Mo et Sb ont été mesurées par DF-ICP-MS-MN (Double Focusing Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Micrconcentric Nebulizer) dans des sections variées venant d'une carotte de neige/glace forée à un site de haute altitude près du sommet du Mont Blanc dans les Alpes Italo/françaises. Le fond de cette carotte est datée du dix-huitième siècle. Ces données constituent les premières séries temporelles pour ces métaux de haut intérêt environnemental dans les neiges et glaces pour la période post Révolution Industrielle.

Les concentrations varient de 26 à 433 pg/g pour Co, de 8 à 469 pg/g pour Cr, de 0.2 à 50 pg/g pour Mo et de 0.2 à 109 pg/g pour Sb. Pour ces quatre métaux, nous avons trouvé que les concentrations dans la neige récente sont en moyenne significativement plus élevées que les concentrations trouvées dans la glace déposée avant le milieu du 19^{ème} siècle. Il existe cependant des différences entre les métaux dans l'instant et l'amplitude de ces augmentations. Mo montre l'augmentation la plus forte (x 16), suivi par Sb (x 5), et par Co et Cr (x 2 à 3).

La contribution des sources naturelles est limité en moyenne, sauf pour Mo dans la glace déposée avant le milieu du 19^{ème} siècle. Pour la neige récente, les contributions de la combustion du pétrole et du charbon sont la source dominante pour Co, Mo et Sb. Pour Cr, par contre, la contribution la plus importante vient des industries de fabrication d'acier et de fer.

6.3. A two hundred year record of atmospheric Cobalt, Chromium, molybdenum and Antimony in high altitude firn and ice

A two hundred year record of atmospheric Cobalt, Chromium, Molybdenum, and Antimony in high alpine altitude firn and ice

Katja Van de Velde¹, Christophe Ferrari^{1,2}, Carlo Barbante^{3,4}, Tania Bellomi³

and Claude Boutron^{1,5} *

¹ Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement du CNRS, 54 rue Molière, B. P. 96, 38402 Saint Martin d'Hères, France.

² Institut des Sciences et Techniques de Grenoble, Université Joseph Fourier de Grenoble, 28 Avenue Benoît Frachon, B.P. 53, 38041 Grenoble, France.

³ Dipartimento di Scienze Ambientali, Università di Venezia, Dorsoduro 2137, 30123 Venezia, Italia.

⁴ Centro di Studio sulla Chimica e le Tecnologie per l'Ambiente-CNR, Dorsoduro 2137, 30123 Venezia, Italia.

⁵ Unités de Formation et de Recherche de Mécanique et de Physique, Université Joseph Fourier de Grenoble (Institut Universitaire de France), B.P. 68, 38041 Grenoble, France.

* Author to whom correspondence and reprint requests should be addressed.

Submitted to Environmental Science and Technology on January 11, 1999

Revised version in preparation for Environmental Science and Technology

(paper accepted with minor revisions)

Abstract

Co, Cr, Mo and Sb have been measured by the DF-ICP-MS-MN (Double Focusing Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Microconcentric Nebulizer) in various sections of a 140 m snow/ice core drilled at a high altitude location near the summit of Mont Blanc in the French/Italian Alps. The bottom of the core is dated from the eighteenth century. It gives the first snow and ice time series for these metals of high environmental interest for the Post Industrial Revolution period.

Measured concentrations range from 26 to 433 pg/g for Co, from 8 to 469 pg/g for Cr, from 0.2 to 50 pg/g for Mo and from 0.2 to 109 pg/g for Sb. For all four metals, concentrations in recent snow are found to be, on the average, significantly higher than concentrations in ice dated from before the middle of the nineteenth century. There are however differences in the timing and the amplitude of the observed increases from one metal to another. Mo shows the greatest increase (x 16), followed by Sb (x 5), and Co and Cr (x 2 to 3).

Contribution from natural sources is, on the average, limited except for Mo in ice dated from before the middle of the nineteenth century. For recent snow, contribution from oil and coal combustion is the dominating source for Co, Mo and Sb. For Cr, on the other hand, the most important contribution is from iron, steel and ferro-alloy industries.

1 Introduction

The study of the frozen archives which can be found in the Greenland and Antarctic ice caps has given a wealth of fascinating information on the history of the composition of the atmosphere of our planet (*see, e.g. refs. 1-5*). Amongst the most interesting species to be studied are heavy metals such as Pb, Hg, Cd. Investigation of the changes in the occurrence of these metals in dated snow and ice from central Greenland has for instance allowed to document an early large scale pollution of the atmosphere of the northern hemisphere for Pb and Cu two millennia ago (6-7) and the recent history of heavy metal pollution from the

Industrial Revolution to present (*see, e.g. refs. 8-10*). Interesting information were also obtained for the southern hemisphere from Antarctica (*see, e.g. refs. 11-14*).

On the other hand, very little effort was devoted toward deciphering the history of atmospheric heavy metal pollution on a regional scale in Europe or other temperate areas from the cold snow and ice fields which can be found in high altitude mountain ranges. To our knowledge, the only published data from such areas are for Pb, Cd, Cu and Zn at a single location in the French - Italian Alps (15-16).

Until now most studies were devoted to Pb, Cd, Cu, Zn and to a lesser extent Hg. Surprisingly, there are almost no data for other heavy metals such as Sb, As, Se, Cr, Mo, Ag, Au, Co and V. Moreover, most of the very few published data for these last metals (*see, e.g. refs. 17-19*) are considered to be unreliable because of contamination problems during field sampling and/or laboratory analysis (20).

We present here comprehensive data on the changing occurrence of Co (21), Cr (22), Mo (23) and Sb (24) in alpine snow and ice dated from the past two centuries. These metals are of very high environmental interest since their atmospheric cycles are now significantly influenced by man (25). They were obtained from the analysis of various sections of a snow/ice core drilled at a high altitude location in the Mont Blanc range at the French - Italian border. Analyses were performed using the DF-ICP-MS-MN (Double Focusing Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer with Microconcentric Nebulizer). The data are discussed in the light of available information on the different anthropogenic and natural sources and their variation since the Industrial Revolution.

2 Experimental

2.1. Core drilling and dating

The samples were obtained as a 10 cm in diameter snow/ice core drilled at an altitude of 4250 m on the east slope of Dôme du Goûter at about 1.5 km North West of the summit of Mont Blanc (26). The sampling site (45°50'N; 6°51'E) is characterized by a mean annual temperature of -11°C and a mean annual snow accumulation rate of ~3.5 m H₂O. yr⁻¹. The bedrock is ~140 m below the surface. The close off depth is ~60 m. The core was drilled from the surface down to the bedrock using a stainless steel electromechanical drill coated with Teflon® (PTFE). No wall retaining fluid was used. Great precautions were taken to minimize contamination brought to the outside of the core during handling and packing: the sections were handled by operators wearing clean room garb and shoulder length polyethylene gloves. They were packed in double sealed polyethylene bags and transported frozen to the laboratory.

The upper part of the core was dated (26) by combining known reference levels from atmospheric nuclear weapon tests and the Chernobyl accident and a glaciological ice flow model. For depths greater than 115 m, dating was based on the ice flow model and preliminary methane measurements. The results show that the ice close to the bedrock is older than 200 years. The depth-age scale is however not linear, with a very strong thinning of the annual layers from the surface toward the bedrock: as an illustration the thickness of an annual layer is ~7 m at the surface, 1 m at 100 m and ~6 cm at 135 m. The precision of the ages so obtained is excellent in the upper part of the core (seasonal resolution). It is still good at 115 m (+/- a few years). On the other hand dating of the deepest part of the core is much more unprecise (about +/- 25 years at 136 m).

2.2. Decontamination of the core sections

The full cross section was available for heavy metal analysis. Twenty four core sections (length ranging from 0.5 to 1 m) were analyzed. The depth of these sections ranges

from 21.9 m (year 1990) to 136.6 m (year 1770). Despite the precautions taken in the field significant contamination was present on the outside of the core. It was then mandatory to decontaminate each section by chiseling veneer layers in progression from the outside to the inside of the section (27). It allowed to obtain the central cylindrical inner core of each core section (diameter 5 cm). After the chiseling was completed, the inner core was cut into several successive parts (3 parts in most cases, except for one 1 m long section which was divided into 5 parts). Each veneer layer and central part was melted separately at room temperature in acid cleaned low density polyethylene (LDPE) bottles inside a clean laboratory (28). They were acidified with ultra pure nitric acid from U.S. National Institute for Standards and Technology (29) to make 0.5% solutions. 10 ml aliquots were poured into acid cleaned LDPE bottles. The bottles were sealed in acid washed inner and outer polyethylene bags. They were transported frozen to the University of Venice for analysis.

In order to establish whether the central part of the core sections was free from outside contamination or not, changes in Co, Cr, Mo and Sb concentrations from the outside to the inside of each core section were investigated. Examples of such outside - inside concentration profiles are shown in Figure 1. Good plateaus were observed in the central part of the core in all cases which indicates that no external contamination had reached the inner cores.

2.3. DF-ICP-MS-MN analysis

Cr, Co, Mo and Sb were directly measured, after melting and acidification (1:200 with ultrapure HNO₃), by double focusing-ICP-MS using a Finnigan MAT (Bremen, Germany) 'Element' sector field mass spectrometer, at the Department of Environmental Sciences of the University of Venice. (30,31). Acidified multi-element synthetic standard solutions from

Merck (Darmstadt, Germany) were used after dilution at concentrations similar to those expected in snow and ice samples.

The high ions transmission, together with low background signal given by the sector field mass spectrometer offer sensitivities at and below the pg/g level, often required in the trace element determination in snow and ice. Furthermore the possibility to work at higher resolution than a quadrupole instrument, allows most of the analytes to be separated from interference forming in the plasma. In order to minimize the amount of sample consumed for the analysis, a MCN-100 (Cetac Technologies, Omaha, NB, USA) micro concentric nebuliser, was used throughout the work.

Possible interference affecting the accuracy in the determination of Co, Cr, Mo and Sb in Alpine snow and ice were carefully considered; for this reason the following isotopes and relative resolutions as $m/\Delta m$ (in brackets) were used: ^{52}Cr (3000), ^{59}Co (3000), ^{98}Mo (300), ^{121}Sb (300). The chosen isotopes were the most abundant and least interference-prone possible. External calibration curves were used for quantification.

Repeatability of measurements was determined on a snow sample, for which the available sample volume was larger than usual. The relative standard deviation are 3.3%, 4.6%, 6.5% and 18.6% for Co, Cr, Mo, and Sb, respectively

We also measured certified reference river water (SLRS 3, Riverine Reference Material for trace metals, National Research Council of Canada, INMS, Ottawa, Canada K1A 0R6), Table 1. The values agree quite well.

In addition, we also measured Al and Na concentrations to provide indexes for the interpretation of the data. They were analyzed with a precision of ~10% by Graphite Furnace

Atomic Absorption Spectrometry (GFAAS) using a Perkin Elmer Aanalyst 100 spectrometer and HGA 800 graphite furnace.

3. Results and discussion

3.1. Character of the data

Measured concentrations for Co, Cr, Mo and Sb concentrations in seventy four depth intervals range from 26 to 433 pg/g for Co, from 8 to 469 pg/g for Cr, from 0.2 to 50 pg/g for Mo and from 0.2 to 109 pg/g for Sb. To our knowledge, they are the first data ever published for these metals for non polar snow and ice. The only reliable data for snow and ice to which our data can be compared are those recently obtained for Co, Mo and Sb for snow dated from the 1990s collected from a shallow snow pit in central Greenland (30).

Table 2 compares these Greenland data with the data we obtained for snow dated from 1989 and 1990. The mean concentrations observed in recent snow at Mont Blanc are much higher than the corresponding values for Greenland ($\times 43$ for Co ; $\times 12$ for Mo and $\times 29$ for Sb). It exemplifies the very different geographical location of Mont Blanc and central Greenland. Mont Blanc is indeed located in Western Europe close to various sources of anthropogenic heavy metals while central Greenland is located in the remote Arctic far away from sources.

3.2. Short term variability

The investigations of the short term (seasonal) variability in the concentrations is important to resolve the relative importance of meteorological and source parameters. Previous investigations in snow dated from the 1960s for Al, Bi, Cd, Cu, Mn, Pb and Zn have shown that the heavy metal content of Mont Blanc snow is determined by both parameters

(15). For these metals, pronounced seasonal variations by up to two orders of magnitude were observed with the highest concentrations in summer and the lowest concentrations in winter.

These variations are largely linked with changes in the vertical structure of the regional troposphere. Winter is characterized by frequent low altitude thermal inversions limiting the transportation of ground emitted pollutants to high altitude mountains areas. The pollutant content of high altitude winter snow is then largely contributed from distant sources. During summer, on the other hand, there are vigorous vertical changes in the troposphere which allow local and regional ground emitted pollutants to reach the high altitude areas.

We have investigated indeed short time variations in concentrations of Co, Cr, Mo and Sb for two years of the 1960s : summer 1960 to summer 1961 ; and winter 1966/67 to winter 1967/68. The 1960s decades was chosen since it corresponds to elevated heavy metal concentrations (see section 3.3.) linked with important anthropogenic inputs. Moreover the annual layers for this period of time are thick enough to allow to well resolve the successive periods of the years (1.8 m from summer 1960 to summer 1961 and 2.2 m from winter 1966/67 to winter 1967/68).

As illustrated in Figures 2 and 3, pronounced seasonal variations are observed for Co, Cr, Mo and Sb with high values for the summer months and much lower values for the winter months. In 1960/61, the summer to winter ratio is ~6 for Co, ~5 for Cr, ~34 for Mo and ~60 for Sb. For the 1967/68 it is ~3 for Co, ~8 for Cr, ~65 for Mo and ~90 for Sb.

As will be discussed later (see section 3.5.) such very large changes can not be explained by short term changes in the strength of anthropogenic or natural sources or in mesoscale atmospheric transport. As for the other metals these changes are obviously mainly driven by the meteorological parameters mentioned above. Interestingly, the ratios are much larger for Mo and especially Sb than for Co and Cr. These are the two metals for which the

crustal enrichment factors are the highest and the anthropogenic contribution the most important.

It was however not possible to investigate these short term variations for older annual layers. This is because thickness of the annual layers diminishes with increasing depth. It makes it very difficult to resolve the seasons in ice dated from before the 1940s. It is however likely that pronounced seasonal variations do exist for ice dated before the 1940s. The amplitude of the variations might however be different since the contribution from anthropogenic sources was less important (see section 3.3.).

3.3. Long term changes

Figure 4 show changes in Co, Cr, Mo and Sb in Mont Blanc snow and ice during the past two centuries.

A clear feature of our measurements is that the variability in the data is much more pronounced in the recent decades than for earlier years. This is largely linked with the fact that the time intervals integrated by the individual data points is very different in the recent decades compared with the earlier periods. In the recent decades, each data point corresponds indeed to a time interval which can typically range from a few months down to a few weeks. Concentrations are then strongly influenced by the pronounced short term variations which were discussed in the previous section. In contrast the data points for earlier time periods correspond to much longer periods of snow deposition, up to more than five years for the older samples. The short term variations are then largely smoothed which explains why the variability of the data is much smaller than for recent decades.

In order to isolate the long term time trends during the two last centuries, we have summed the individual data points over periods of 1 - 3 years to compensate for the

pronounced seasonal variations in concentrations which are observed in Mont Blanc snow and ice. For Co and Cr the curves suggest that the concentrations remained fairly stable until the 1950s but that they then increase significantly during the recent decades ($\times 3$ for Co; $\times 4$ for Cr). For Mo, the concentrations remain virtually constant until the beginning of the present century. There is then a pronounced increase until present ($\times 15$). Finally, the situation appears to be rather different for Sb. It looks like the concentrations of this last metal started to increase ($\times 4$) as early as the beginning of the nineteenth century. Also the curve suggests that they might have been slightly decreasing during the recent decades.

It would have been interesting to compare these time series with time series obtained in Western Europe from other archives such as ombrotrophic peat bogs or lake sediments. Unfortunately, we were unable to find such data in the literature. The only exception is time series published by Shotyk and his coworkers for Sb (32). It was obtained from the analysis of a dated raised ombrotrophic peat bog (étang de la Gruyère: EGR) in the Jura Mountains in North Western Switzerland. This is ~ 150 km north of Mont Blanc.

The EGR concentration profile shows low Sb concentration values until the mid nineteenth century. The concentrations then clearly increased till the 1920s ($\sim \times 17$). After that, there is a general decreasing trend from the 1920s to present (with however rather high values for the 1950s). Present day values are $\sim \times 5$ lower than the 1920s values. It appears that there are some discrepancies between the Mont Blanc and EGR concentration profiles which might be partially due to the very large difference in altitude between the two locations (4250 m for Mont Blanc versus 1005 m for EGR). If the two profiles do show an increase in concentrations after the mid nineteenth century, we do not clearly see in the Mont Blanc profile the pronounced decrease from the ~ 1920 s to present documented in the EGR peat bog.

3.4 Contribution from natural sources

Table 3 shows the best available estimates of worldwide natural emissions of Co, Cr, Mo and Sb to the atmosphere (33,34). Although there are uncertainties in these estimates, they suggest that rock and soil dust is an important source of all four metals. This is especially the case for Co and Cr, for which rock and soil dust represent about $\sim 2/3$ of natural emissions. Another important source is volcanoes, especially for Cr and Sb. We are not aware of any inventories of natural emissions of Co, Cr, Mo and Sb for Europe.

We have estimated the contribution from rock and soil dust from Al concentrations measured in the samples (mean value: 80.5 ng/g; range: 0.6 ng/g to 1180 ng/g), combined with the mean Co/Al, Cr/Al, Mo/Al and Sb/Al concentration ratio for the upper crust given in ref (35), Table 4. On the average, a large fraction of Cr and especially Mo in Mont Blanc ice dated before ~ 1850 s found to originate from rock and soil dust.

Crustal enrichment factors (EF_{crust}) have been calculated for each sample and each metal X as follows :

$$EF_{\text{crust}}(X) = \frac{(X/Al)_{\text{snow sample}}}{(X/Al)_{\text{mean crust}}}$$

where $(X/Al)_{\text{snow sample}}$ and $(X/Al)_{\text{mean crust}}$ are the concentration ratios of element X to Al, respectively, in the snow sample and in the mean crust, see ref. (35). Figure 5 shows the ranges and mean values for EF_{crust} for two different periods of time : a) the period before the middle of the nineteenth century ; b) the period after 1960 for the four metals. With the exception of Mo in pre middle nineteenth century ice, mean EF_{crust} values range from ~ 6 to 250. It confirms the fact that a large fraction of these metals in Mont Blanc snow and ice originate from other natural sources and/or anthropogenic sources.

After correction for the contribution from rock and soil dust, Na concentrations measured in the samples (mean : 4.3 ng/g, range : 0 to 47.5 ng/g) provide an index for

estimating Co, Cr, Mo and Sb contributed from sea salt spray. We have used the mean X/Al ratios in present day bulk water (2.9, 1.8, 0.9 and 33.10^{-9} for Co, Cr, Mo and Sb, respectively, 36-37). Contributions so calculated are extremely low (range from 0 to 1.4 fg/g). Even if combined with possible natural enrichments of these metals in sea derived aerosols relative to bulk sea water (33, 36, 38) they remain negligible.

Our data do not allow to evaluate the contribution from other possible natural sources such as volcanoes, wild forest fires and continental biogenic emissions. It is however likely that these last contributions can not entirely account for the large excesses above rock and soil contribution observed for Co, Cr, Sb and to a lesser extend for Mo. Besides, on a wide scale (Table 3), the other natural sources are smaller than the rock source dust which was evaluated. The observed excesses are than largely due to anthropogenic inputs with a possible exception of Mo in the older samples.

3.4. Contribution from anthropogenic sources

Table 5 shows estimates of Co, Cr, Mo and Sb anthropogenic emissions in Western Europe for 1979, (39). They are the only data we could find from available literature : we are indeed not aware of emission inventories for these metals for Europe for other periods of time. Also we were unable to find any published information about the history of these emissions during the last two centuries.

Table 5 shows that oil and coal combustion is by far the dominating source for Co, Mo and Sb (~100% for Co and Mo and ~70% for Sb). For Cr, on the other hand, the dominating source is iron, steel and ferro-alloy manufacturing (~80%).

A key parameter for the atmospheric transport of metals from source areas is the size distribution of the aerosols on which these metals are found. Interesting information on that

distribution is given by Quinn and Ondov (40). These authors have studied the size distribution of various metals, including Co, Cr, Mo and Sb at ground level in the Chesapeake bay area in Eastern United States. They found that Sb is present on very small size particles with a mass median aero-dynamic diameter (MMAD) of 0.33 μm . On the opposite Cr is found on much larger particles with a MMAD of ~ 10 μm . The situation is intermediate for Co and Mo with MMAD values of ~5, 6 μm . It indicates that Cr bearing particles are likely to be deposited close to the sources (especially iron, steel and ferro-alloy industries). For Sb, on the other hand, it is likely that transport over long distances will occur.

For each pair of metals, Table 6 compares the European emission ratios with concentrations in excess above rock and soil dust for the late 1970s. interesting features can be seen in the Table. The Co/Mo ratio is similar for emissions and for the snow which is consistent with the rather similar size distributions for the two metals. The Co/Cr and Mo/Cr ratios are much larger for the snow than for the emissions, in good agreement with the above indication that Cr is found on significantly larger particles prevents their transportation far away from iron, steel and ferro-alloy manufacturing industries which are located in low altitude valleys. Finally, the Co/Sb, Mo/Sb and especially Cr/Sb ratios are lower for the snow than for the emissions. This is consistent with the very small MMAD for Sb bearing particles which can than easily reach high altitude alpine areas far away from anthropogenic sources such as oil and coal fired power plants, fuel combustion and refuse incineration.

It is no doubt that the relative importance of the different source categories have strongly varied during the past centuries. This is clearly seen in Mont Blanc snow and ice when looking at the Cr/Sb and Mo/Sb concentration ratios, Figures 6 a, b. It is clear from the regression lines show in Figures 6a and b that Cr/Sb and Mo/Sb ratios where significantly

lower in snow and ice deposited before ~ 1940s to 1990. This effect is especially clear for the Mo/Sb ratio.

Co emissions nowadays mainly originate from fossil fuel combustion, there are indications that during previous centuries Co emissions were largely due to Cu and/or Ni smelter activities. Co is indeed often associated with Cu and Ni ores. Emission factors were probably large because of uncontrolled and wasteful smelting procedures (41,42).

Regarding Cr, the iron, steel and ferro-alloy production has probably remained the main source of anthropogenic Cr during the last two centuries. The amounts produced were certainly smaller during the eighteenth and nineteenth century in Western Europe but increased rapidly during the following century (world production increased by a factor of ~11 from 1900 to 1990, 43). The iron and steel production was also quite important in the alpine valleys (44).

For Mo, our data suggest that anthropogenic emissions were certainly very limited during the eighteenth and nineteenth century since at that time, Mo found in Mont Blanc ice is largely natural. The increase in Mo concentrations observed in Mont Blanc ice after the ~1940s is obviously linked with the with ever increasing emissions from coal and oil burning.

For Sb finally if fossil fuel combustion is certainly an important contributor after the 1940s, it is likely that in the earlier periods there was a significant contribution from smelter activities. Sb is indeed found at rather high concentration levels in various ores which were smelted at that time using highly pollutant sources, (45).

Acknowledgements

This work was supported in France by the Institut Universitaire de France, the Ministry of the Environment, the Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie, the Institut

National des Sciences de l'Univers, and the University Joseph Fourier of Grenoble. In Italy, this study was performed in the framework of the Projects on Environmental Contamination and Glaciology and Paleoclimatology of the Italian Antarctic National Research Program. It was financially supported by ENEA through cooperation agreements with the Universities of Venice and Milan. Field sampling was supported by Région Rhône Alpes and the Ministry of the Environment (Environment Program of CNRS). We thank R.J. Delmas, S. Hong, A. Manouvrier and C. Rado for their very kind participation in ice drilling, P. Cescon and G. Scarponi for their involvement in this study and J. Jouzel and M. Stievenard for performing the δD measurements.

References

- (1) Wolff, E.W. ; Peel, D.A. ; *Nature* 1985, 313, 535-540.
- (2) Peel, D.A. In the environmental record in glaciers and ice sheets. Eds. H. Oeschger and C.C. Langway, Jr., John Wiley & Sons, 1989, pp 207-223.
- (3) Raynaud, D. ; Jouzel, J. ; Barnola, J.M., Chappellaz, J., Delmas, R.J. ; Lorius, C. ; *Science* 1993, 259, 926-934.
- (4) Wolff, E. W.; *Mar. Poll. Bull.* 1992, 25, 274-280.
- (5) Boutron, C.F. ; *Environ. Rev.* 1995, 3, 1-28.
- (6) Hong, S.; Candelone, J.P.; Patterson, C.C.; Boutron, C.F.; *Science* 1994, 265, 1841-1843.
- (7) Hong, S.; Candelone, J.P.; Patterson, C.C.; Boutron, C.F.; *Science* 1996, 272, 246-249.
- (8) Candelone, J.P.; Hong, S. Pellone, C.; Boutron, C.F. *J. Geophys. Res.* , 1995, 100, 16,605-16,616.
- (9) Boutron, C.F. ; *Geophys. Res. Lett.* 1998
- (10) Murozumi, M.; Chow, T.J.; Patterson, C.C.; *Geochim. Cosmochim. Acta* 1969, 33, 1247-1294.
- (11) Wolff, E.W. ; Suttie, E.D. ; Peel, D.A. ; *Atmos. Environ.* In press.
- (12) Wolff, E.W. ; Suttie, E.D. ; *Geophys. Res. Lett.* 1994, 21,781-784.
- (13) Barbante, C. ; Turetta, C. ; Capodaglio, G. ; Scarponi, G. ; *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 1997, 68, 457-477.
- (14) Hong, S.; Boutron, C.F.; Edwards, R.; Morgan, V.I.; *Environ. Res.* 1998, 78, 94-103.
- (15) Van de Velde, K.; Boutron, C.F.; Ferrari, C.; Bellomi, T.; Barbante, C.; Rudnev, S.; Bolshov, M. *Earth Planet. Sci. Lett.* 1998,164, 521-533.

- (16) Rosman, K. J. R.; Ly, C.; Van de Velde, K.; Boutron, C. F. submitted to *Earth Planet. Sci. Lett.*
- (17) Weiss, H.V.; Koide, M.; Goldberg, E.D.; *Science* 1971, 172, 261-263.
- (18) Weiss, H.V.; Bertine, K.; Koide, M.; Goldberg, E.D.; *Geochim. Cosmochim. Acta* 1975, 39, 1-10.
- (19) Boutron, C.F.; Leclerc, M.; *Atmos. Environ.* 1984, 18, 1947-1953.
- (20) Boutron, C.F.; In Toxic metals in the atmosphere, Eds. J. O. Nriagu and C.I. Davidson, John Wiley & Sons, 1986, pp 467-505.
- (21) Schrauzer, G.N.; In Metals and their compounds in the environment, Ed. by E. Merian, Weinheim, new York, Basel, Cambridge, VCH, 1991, pp. 879-892.
- (22) Gauglhofer, J.; Bianchi, V.; In Metals and their compounds in the environment, Ed. by E. Merian, Weinheim, new York, Basel, Cambridge, VCH, 1991, pp. 852-878.
- (23) Davis, G.K.; In Metals and their compounds in the environment, Ed. by E. Merian, Weinheim, new York, Basel, Cambridge, VCH, 1991, pp. 1089-1100.
- (24) Fowler, B.A.; Goering, P.L.; In Metals and their compounds in the environment, Ed. by E. Merian, Weinheim, new York, Basel, Cambridge, VCH, 1991, pp 742-750.
- (25) Nriagu, J.O.; Pacyna, J.M.; *Nature* 1988, 333, 134-139.
- (26) Vincent, C.; Vallon, M.; Pinglot, F.; Funk, M.; Reynaud, L. *J. Glaciol.*, 1997, 43, 513-521.
- (27) Candelone, J.P.; Hong, S.; Boutron, C.F. *Anal. Chim. Acta*, 1994, 229, 9-16.
- (28) Boutron, C.F. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1990, 337, 482-491.
- (29) Paulsen, P.J.; Beary, E.S.; Bushee, D.S.; Moody, J.R.; *Anal. Chem.* 1988, 60, 971-975.
- (30) Barbante, C.; Bellomi, T.; Mezzadri, G.; Cescon, P.; Scarponi, G.; Morel, C.; Jay, S.; Van de Velde, K.; Ferrari, C.; Boutron, C.F. *J. Anal. Atom. Spectros.*, 1997, 12, 925-931.
- (31) Barbante, C.; Cozzi, G.; Capodaglio, G.; Van de Velde, K.; Ferrari, C.; Veysseyre, A.; Boutron, C.F.; Scarponi, G.; Cescon, P.; *Anal. Chim. Acta*, In press.
- (32) Shotyk, W.; Cheburkin, A.K.; Appleby, P.G.; Fankhauser, A.; Kramers, J.D. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1996, 145, E1-E7.
- (33) Nriagu, J.O. *Nature*, 1989, 338, 47-49.
- (34) Nriagu, J.O.; In From urban air pollution to extra solar planets, Edited by C.F. Boutron, EDP Sciences, Les Ulis, France, 1998, pp 205-218.
- (35) Wedepohl, K.H. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, 59, 1217-1232.
- (36) Duce, R.A. In: Aerosol forcing of climate, Eds. R.J. Charlson and J. Heitzenberg, Wiley, New York, 1995, pp. 43-72.
- (37) Prange, A.; Kremling, K.; *Mar. Chem.* 1985, 16, 304-320.
- (38) Arimoto, R.; Duce, R.A.; Ray, B.J.; Hewitt, A.D.; Williams, J.; *Journal of Geophys. Res.* 1987, 92, 8465-8479.
- (39) Pacyna, J.M. *Athmos. Environ.*, 1984, 18, 41-50.
- (40) Quinn, T.L.; Ondov, J.M. *Atmos. Environ.*, 1998, 32, 3467-3479.

- (41) Hong, S.; Candelone, J.P.; Soutif, M.; Boutron, C.F.; The Science of the total Environ. 1996, 188, 183-193.
- (42) Tylecote, R.F.; In A history of metallurgy, Eds. The institute of materials, 1992, pp 122-177.
- (43) Musée dauphinois, In Les maîtres de l'acier, eds. Musée Dauphinois, 1996.
- (44) Ministerio de Energia y Minas, Ten decades of mining activity, (world wide web), Peru.
- (45) Daumesnil, A. Maîtrise research report, Université Joseph Fourier, Grenoble I, France, 1997, pp 12-21.

Table 1: Measured concentrations by HR ICP MS for certified reference river water (SLRS 3, Riverine Reference Material for trace metals, National Research Council of Canada, INMS, Ottawa, Canada K1A OR6)

| Measured concentrations | | |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------|
| pg/g | | |
| | DF-ICP-MS-MN* | Certified value* |
| Co | 26 +/- 2 ^a | 27 +/- 3 ^b |
| Cr | 360 +/- 30 | 300 +/- 40 |
| Mo | 220 +/- 20 | 190 +/- 10 |
| Sb | 140 +/- 20 | 120 +/- 10 |

(a) In brackets, SD (n=5); (b) 95 % confidence limits

Table 2 : Comparison between heavy metal concentrations in snow from Greenland (30) and the Alps (this work) dated from 1989 and 1990 for Mont Blanc and for the early 1990s for Greenland.

| | Co | Mo | Sb |
|-------------------------|--------------------------------|----------|-----------|
| | measured concentrations (pg/g) | | |
| Mont Blanc ¹ | 127 - 433 | 9.5 - 50 | 1.6 - 49 |
| <i>min-max</i> | 248 | 19 | 25 |
| <i>mean</i> | | | |
| Greenland ² | | | |
| <i>min-max</i> | 0.65 - 15.5 | 0.08 - 7 | 0.2 - 4.3 |
| <i>mean</i> | 5.8 | 1.6 | 0.9 |

¹ This work; ² Summit area in central Greenland (72°20'N, 38°45'W)

Table 3: Worldwide natural emissions of heavy metals to the atmosphere for present day interglacial conditions: relative importance of the different sources, range and median values for total emissions from refs (32, 33)

| | Co | Cr | Mo | Sb |
|------------------------|-----------|------------|----------|---------|
| Rock and soil dust | 67% | 61.5% | 43% | 31% |
| Volcanoes | 16% | 34% | 13% | 28% |
| Wild forest fires | 5% | 1% | 19% | 8% |
| Oceans ¹ | 2.5% | 1% | 10% | 24% |
| Continental biogenic | 9.5% | 2.5% | 15% | 9% |
| Total emissions (t/yr) | | | | |
| <i>range</i> | 690-11000 | 4500-83000 | 140-5800 | 70-4700 |
| <i>median</i> | 6100 | 44000 | 3000 | 2400 |

¹ sea salt and biogenic

Table 4 : Mont Blanc snow and ice dated from the last two centuries : Co, Cr, Mo and Sb contributed from rock and soil dust (expressed in % of measured concentrations).

| | Co | Cr | Mo | Sb |
|--|------------|----------|------------|------------|
| Pre-middle nineteenth century ¹ | | | | |
| <i>mean</i> | 8.9 | 32 | 67 | 3.4 |
| <i>range</i> | 1.5 - 16 | 6 - 65 | 21.5 - 100 | 0.8 - 11.5 |
| Recent decades ² | | | | |
| <i>mean</i> | 8.7 | 21 | 17 | 3.7 |
| <i>range</i> | 0.1 - 53.5 | 0.2 - 91 | 0.4 - 100 | 0.03 - 82 |

¹ Samples dated from before ~ 1850; ² Samples dated from 1960 onward

Table 5 : Anthropogenic emissions of Co, Cr, Mo and Sb to the atmosphere in Western Europe¹ (1979 values) : relative importance of the different source categories, and total emissions from ref (39).

| | Co | Cr | Mo | Sb |
|---|-------------|--------------|------------|------------|
| Oil and coal fired power plants | 39% | 6.5% | 42% | 32% |
| Fuel combustion | 60% | 8.5% | 58% | 40.5% |
| Cement production | - | 3.5% | - | - |
| Iron, steel and ferro alloy manufacturing | - | 81.5% | - | - |
| Refuse incineration | 1% | - | - | 26.5% |
| Total emissions (t/yr) | 2000 | 19000 | 850 | 400 |

¹ Western Europe: Belgium, France, Germany, Italy, Luxembourg, Portugal, Spain, Switzerland, The Netherlands.

Table 6 : ratios for: a) metal emissions in 1979 in Western Europe¹ (39); b) Mont Blanc snow² dated from the late 1970s, this work.

| | Cr/Sb | Co/Sb | Mo/Sb | Co/Cr | Mo/Cr | Co/Mo |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Emissions | 36 | 3 | 1.1 | 0.09 | 0.03 | 3 |
| Snow | 0.2 | 0.5 | 0.2 | 2.4 | 0.8 | 3 |

¹ Western Europe: Belgium, France, Germany, Italy, Luxembourg, Portugal, Spain, Switzerland, The Netherlands.

² Metal concentrations in excess above rock and soil dust contribution

Figure Captions

Figure 1. Measured Cr, Co, Mo and Sb concentrations as a function of radius in one alpine snow section (10 cm in diameter).

Figure 2. Seasonal variations in the concentrations of selected metals and δD ‰ in high altitude ice dated from 1960-61 collected near the summit of Mont Blanc in the French-Italian Alps. Depth scale is shown at the bottom and the isotopic seasons are shown at the top.

Figure 3. Seasonal variations in the concentrations of selected metals and δD ‰ in high altitude ice dated from 1967-68 collected near the summit of Mont Blanc in the French-Italian Alps. Depth scale is shown at the bottom and the isotopic seasons are shown at the top.

Figure 4. Changes in Co, Cr, Mo and Sb concentrations in snow and ice deposited at a high altitude site in the French/Italian Alps since the end of the eighteenth century. The individual data obtained for 74 different depth intervals have been averaged over periods of one to three years, giving the rectangles shown in the figure. It allows to compensate for short term (seasonal) variations and better reveal the long term time trends.

Figure 5. Crustal enrichment factors (the ranges are shown by bars) for recent snow (from 1960 till 1990) and ancient ice deposited the period before the middle of the nineteenth century from Mont Blanc.

Figure 6. The circles represent ice deposited before 1940 and the triangles snow and ice deposited after 1940, with regression lines for each set of data: (a) Cr/Sb concentration ratios, (b) Mo/Sb ratios.

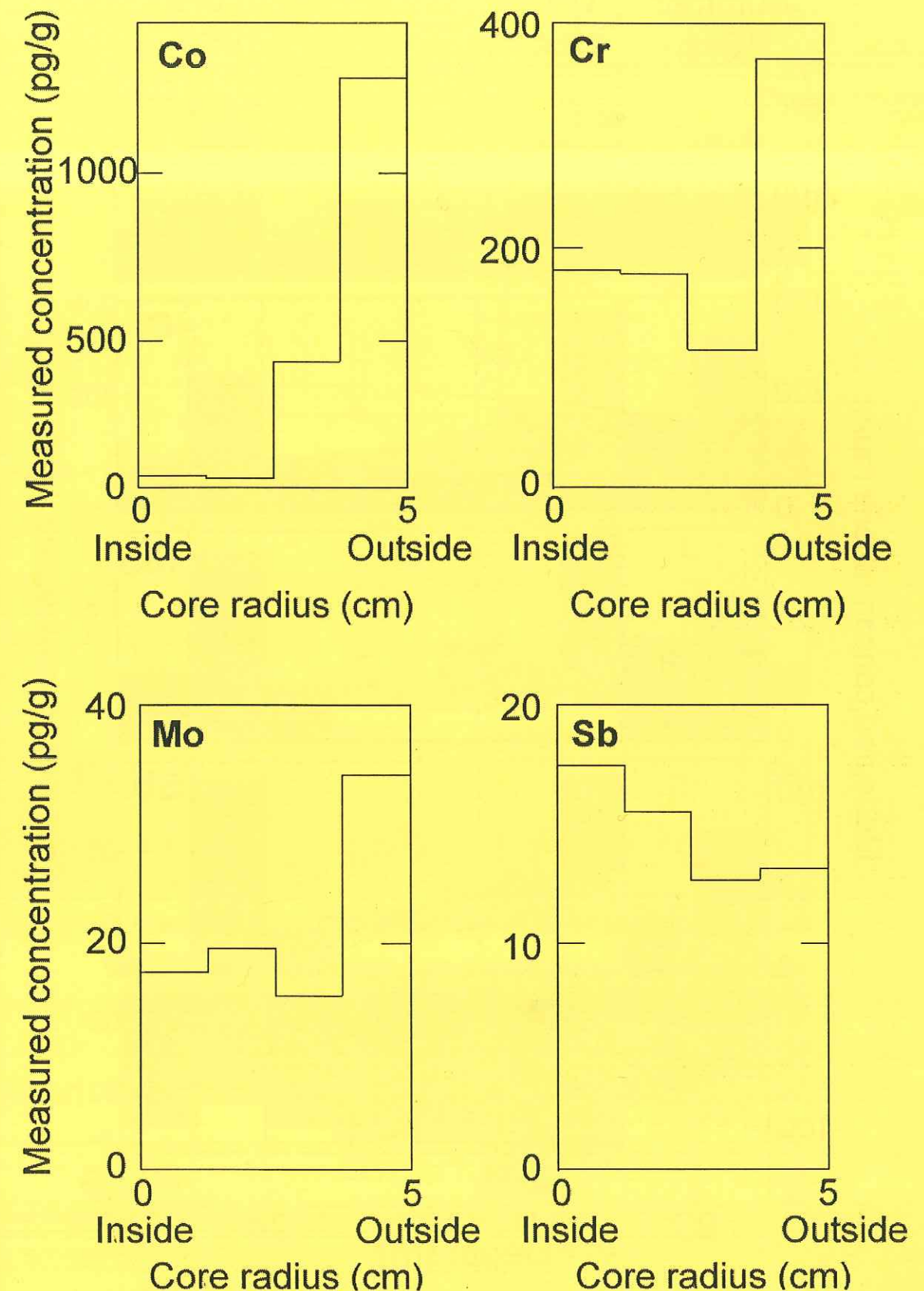


Figure 1

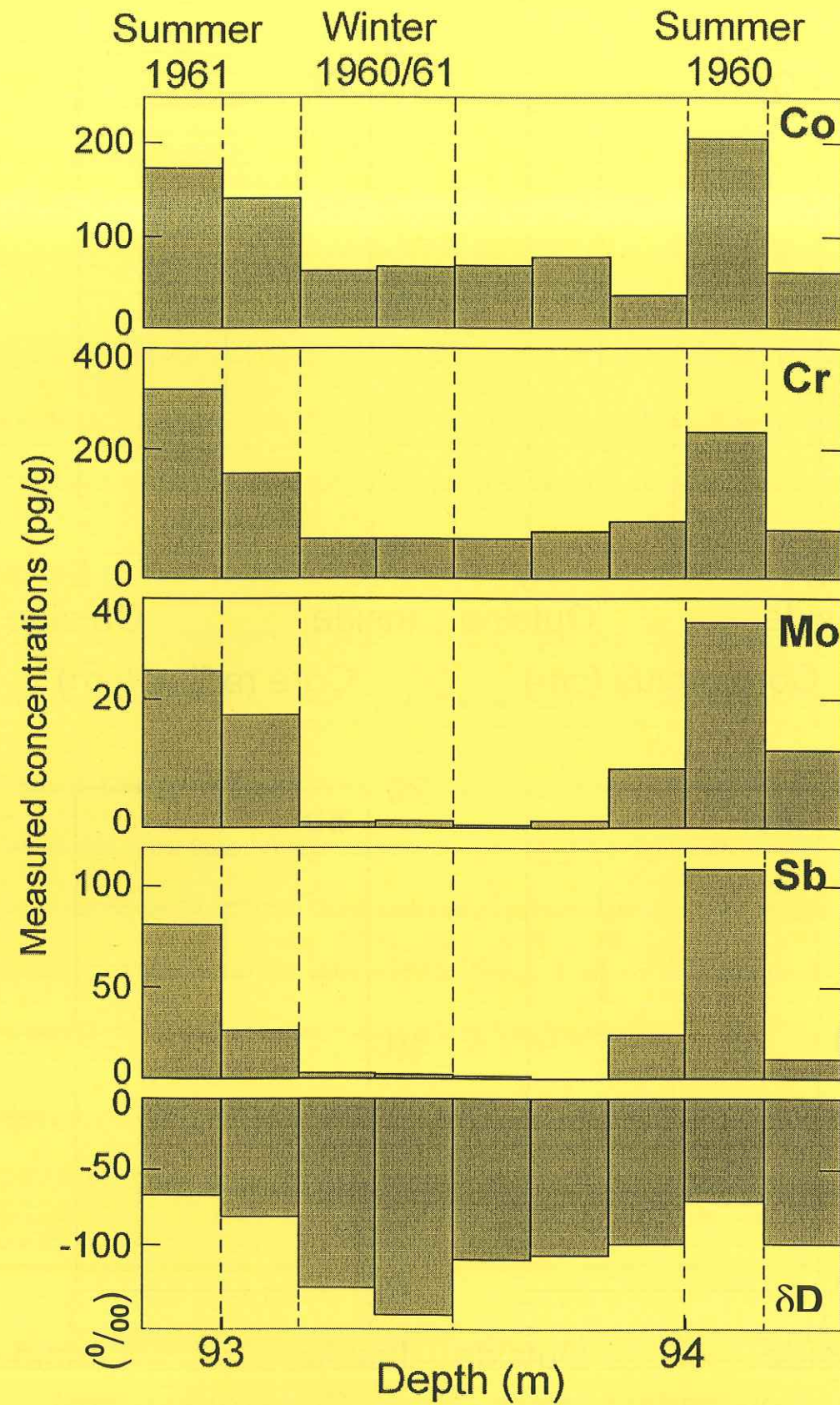


Figure 2

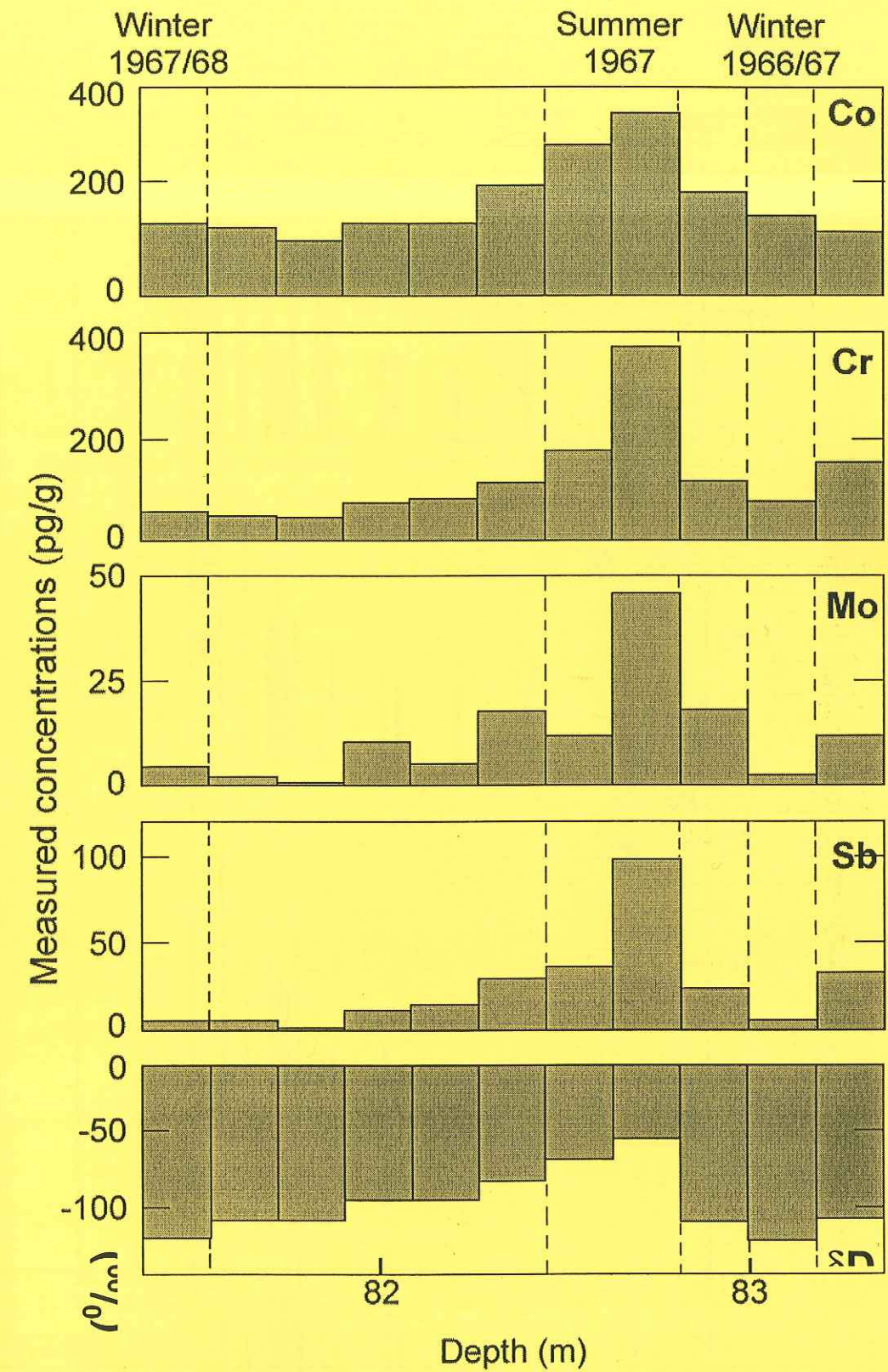


Figure 3

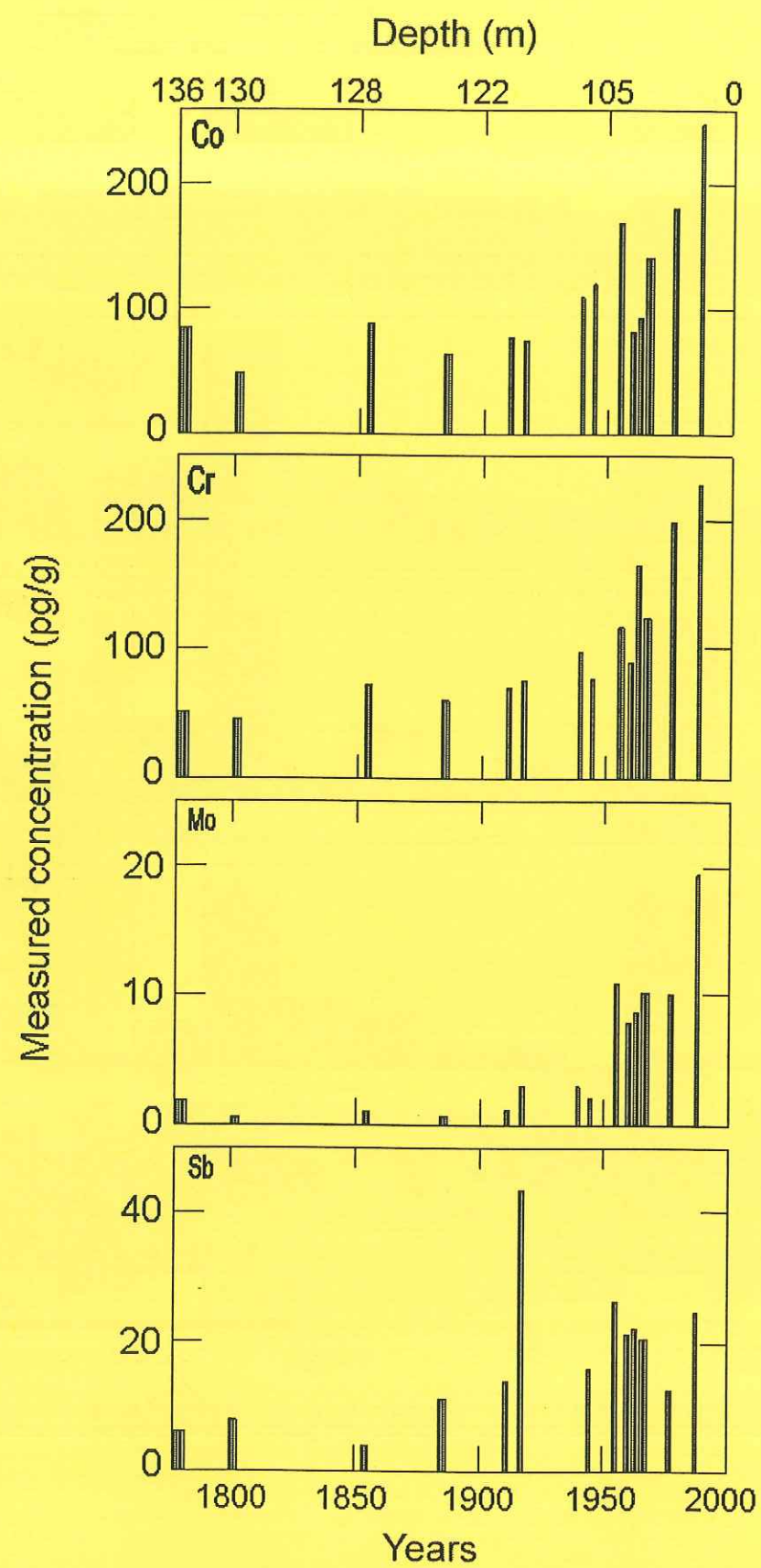


Figure 4

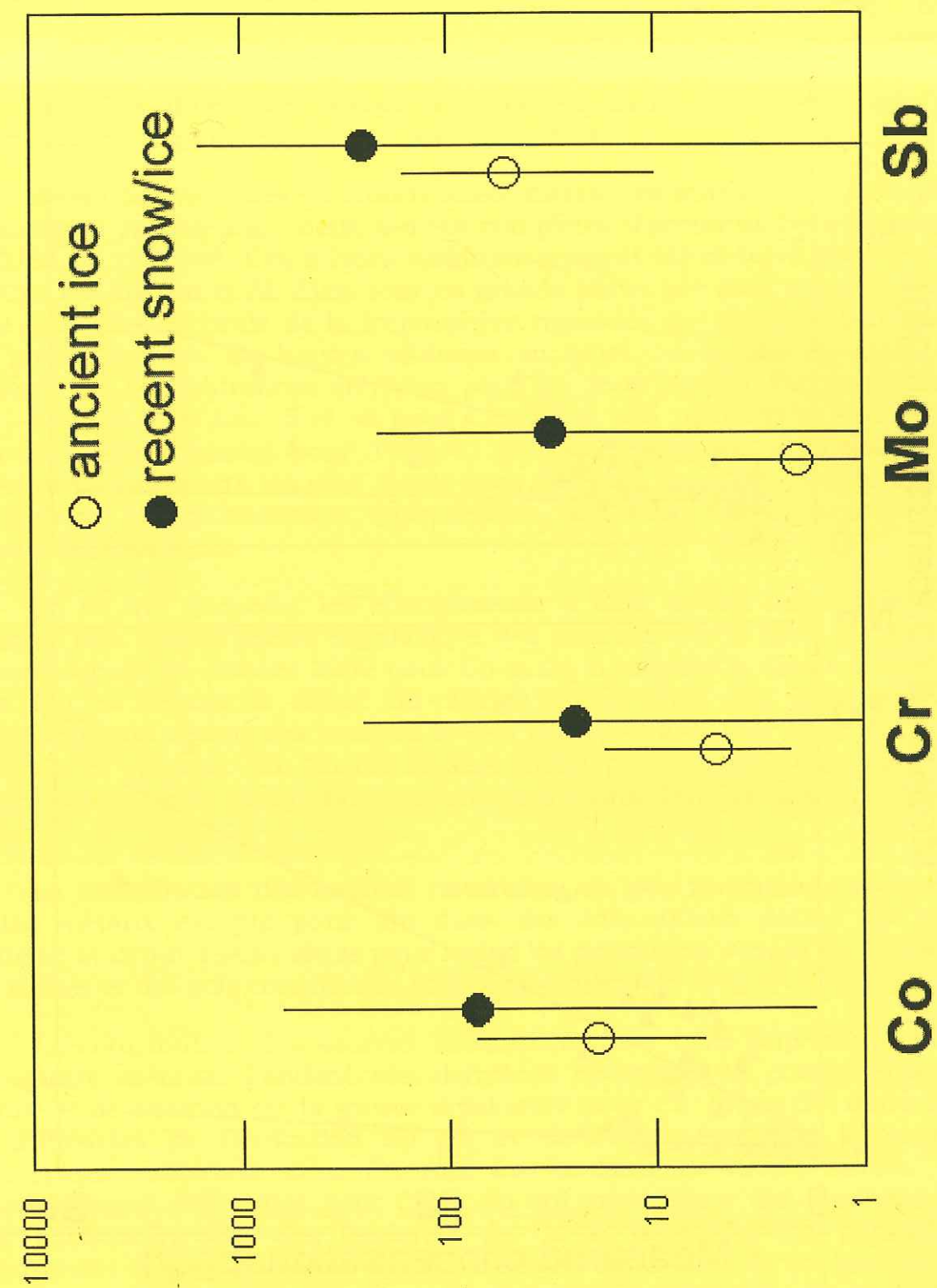


Figure 5

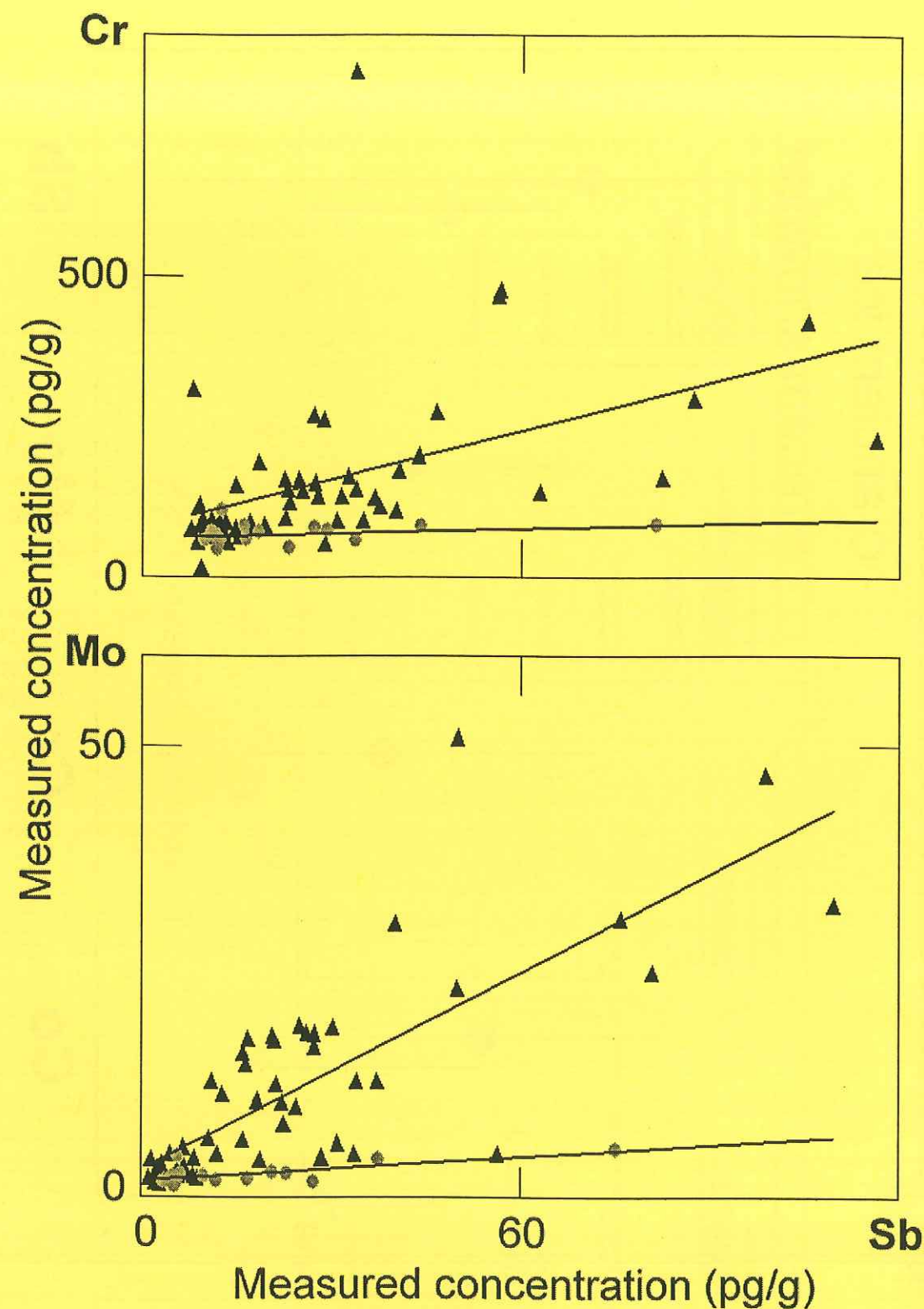


Figure 6

6.4. Principaux résultats

Les seules données pour les neiges et glaces auxquelles nous avons pu comparer nos résultats sont ceux obtenus pour un puits creusé au Groenland central. Ces échantillons datent de 1989 et 1990. Les concentrations trouvées pour la neige au Mont Blanc datée de la même période sont nettement plus élevées (x 43 pour Co, x 12 pour Mo et x 29 pour Sb). Ces différences s'expliquent certainement par le fait que le Groenland est éloigné des sources pour des métaux.

Nous observons des variations saisonnières très importantes pour des échantillons représentant deux années complètes d'accumulation de neige: 1960/61 et 1967/68. Ces mêmes variations avaient été observées pour le Pb, Cd, Cu, Zn, Bi, Mn et Al. Elles sont en grande partie liées avec les variations de la structure verticale de la troposphère régionale qui limite le transport des polluants vers les hautes altitudes en hiver, mais pas en été. Les rapports des concentrations été/hiver pour les deux années d'accumulation sont ~6 et ~5 pour Co, ~5 et ~8 pour Cr, ~34 et ~65 pour Mo et ~60 et 90 pour Sb respectivement pour 1960/61 et 1967/68. Il est intéressant de noter que les rapports les plus élevés sont observés pour les métaux ayant les facteurs d'enrichissement (voir section 3.3. dans la publication ci-dessus) les plus forts.

En ce qui concerne les changements à long terme, nous pouvons observer une augmentation significative des concentrations pour les quatre métaux depuis les années 1950 pour Co et Cr et, depuis le début du siècle pour Mo et depuis le début du 19^{ème} siècle pour Sb. Les facteurs d'augmentation déduits des courbes lissées sont : ~2 à 3 pour Co et Cr, ~16 pour Mo et ~5 pour Sb. Sb est le seul métal pour lequel nous pouvons observer une légère diminution des concentrations dans la neige du Mont Blanc.

La contribution des sources naturelles est peu importante pour ces quatre métaux excepté pour Mo dans des échantillons datés du dix-huitième et début 19^{ème} siècle pour lequel les poussières venant de l'érosion des roches et des sols constitue la source essentielle.

La contribution des sources anthropiques est donc importante pour ces quatre métaux. Pendant ces dernières décennies la combustion de pétrole et de charbon est la source dominante pour Co, Mo et Sb, alors que les industries de fabrication du fer et de l'acier constitue la source anthropique essentielle pour Cr. Aux dix-huitième et 19^{ème} siècles, les sources étaient différentes pour Co et Sb qui provenaient des fonderies, et plus particulièrement des fonderies de Cu-Ni pour Co. Un paramètre déterminant dans le transport de ces particules est la taille de ces particules, plus elles sont fines, plus elles peuvent être transportées loin. Sb se trouve sur les particules les plus fines, c'est d'ailleurs aussi le métal qui montre les facteurs d'enrichissement les plus forts. Co et Mo sont transportés sur des

particules de même taille en moyenne alors que Cr se situe sur les plus grosses particules.

6.5. Colle Gnifetti (Mont Rose)

Présentation des données

La figure 6.1 ci-dessous montre les variations des concentrations du Cd, Cu et Zn, du XVII^{ème} siècle aux années 1990 mesurées dans les neiges et glaces du Colle Gnifetti.

Pour les quatre métaux nous observons une augmentation très importante des concentrations. Nous n'observons aucune diminution dans les concentrations pour aucun de ces quatre métaux. Le début de l'augmentation pour les quatre métaux semble se situer vers les années 1950. Les facteurs d'augmentation sont ~6; ~5,5, ~6 et ~13 respectivement pour Co, Cr, Mo et Sb.

Comparaison avec le Mont Blanc

De nombreuses différences apparaissent lors de la comparaison des profils. Une première différence importante concerne les facteurs d'augmentation observés. Ils sont plus importants pour le Colle Gnifetti pour Co, Cr et Sb, mais ceci a été observé pour tous les autres métaux étudiés précédemment (Cd, Cu, Pb et Zn). Mo présente un cas particulier puisque le facteur d'augmentation est nettement plus fort au Dôme du Goûter. L'allure générale de la courbe pour Sb montre elle aussi des différences : le début de l'augmentation semble être plus tardive au Colle Gnifetti (~100 ans), et de plus alors qu'au Dôme du Goûter nous observons une décroissance dans les concentrations, ceci n'est pas observé au Colle Gnifetti.

Le tableau ci-dessous (Tableau 6.1) nous donne les concentrations moyennes, minimales et maximales observées dans les neiges et glaces des deux massifs pour le 19^{ème} siècle, et pour les décennies récentes. L'ordre de grandeur des concentrations est comparable, même si les concentrations au Colle Gnifetti sont plus fortes pour les décennies récentes (La même chose avait été observée pour Pb, Cd, Cu et Zn).

Nous pouvons donc faire les mêmes observations que pour la comparaison des profils de Cd, Cu, Pb et Zn (voir sections 5.7. et 4.5.). Il existe cependant des différences marquées dans les profils de Mo et surtout de Sb qui indiquent peut-être l'existence de sources différentes des masses d'air pour ces deux massifs. Il serait intéressant de faire une étude des rétro trajectoires des masses d'air pour les deux massifs couplée avec une étude des émissions des différentes sources pour ces métaux.

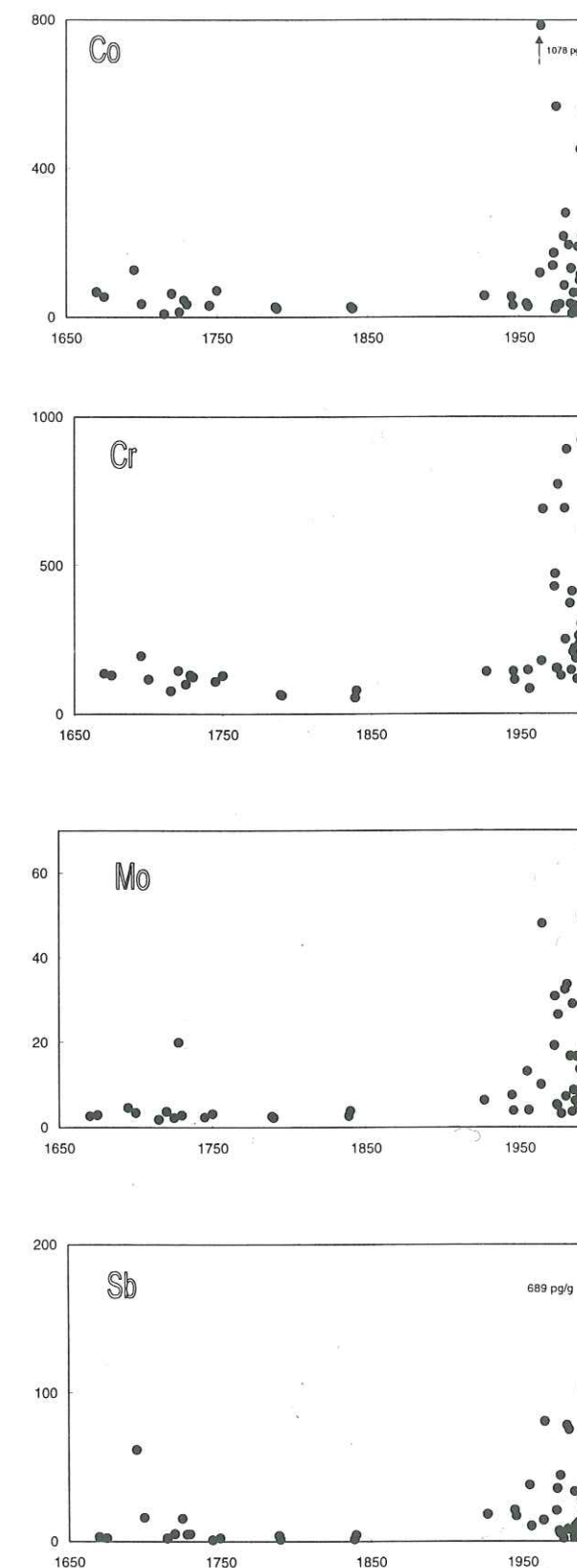


Figure 6.1: Variations des concentrations de Co, Cr, Mo et Sb dans les neiges et glaces du Colle Gnifetti

| | 19ème siècle | | Décennies récentes | |
|---------|--------------|----------------|--------------------|----------------|
| | Mont Blanc | Colle Gnifetti | Mont Blanc | Colle Gnifetti |
| Co | | | | |
| min-max | 26-139 | 20-30 | 12-531 | 1-566 |
| moyenne | 71 | 24 | 167 | 145 |
| Cr | | | | |
| min-max | 37-102 | 50-80 | 8-469 | 120-920 |
| moyenne | 57 | 66 | 165 | 350 |
| Mo | | | | |
| min-max | 0,7-3,6 | 2,6-3,9 | 0,4-50 | 3-66 |
| moyenne | 1,1 | 3,2 | 11 | 18 |
| Sb | | | | |
| min-max | 2,4-26 | 1,3-4,2 | 0,2-109 | 2-190 |
| moyenne | 7 | 2,7 | 21 | 34 |

Tableau 6.1: Comparaison des concentrations moyennes, minimales et maximales pour Cr, Co, Mo et Sb au Mont Blanc et au Colle Gnifetti

CHAPITRE 7

VARIATIONS A LONG TERME POUR L'ARGENT, OR, PLATINE, PALLADIUM ET RHODIUM

7.1. Introduction

Nous avons étudié les variations à long terme pour le Ag, Au, Pd, Pt et Rh. Les échantillons du Mont Blanc couvrent une période d'environ deux cent ans, soit du début de la Révolution Industrielle jusqu'au début des années 1990. Nous avons analysé 74 échantillons par DF-ICP-MS-MN. Peu de données existent sur les sources naturelles et anthropiques de ces métaux, étant donné que ces derniers ne posent, à l'heure actuel, pas de problèmes importants pour l'environnement. Toutefois avec l'utilisation croissante des pots catalytiques, des métaux tels que Pt, Pd et Rh sont émis de façon importante dans l'environnement. De plus, des études non publiées suggèrent que les fonderies de Ni en Russie seraient une source de pollution importante pour Au, Pt, Pd et Rh. Ainsi nous avons voulu établir des séries temporelles pour ces métaux. Les résultats obtenus pour la neige et glace du mont Blanc sont soumis à un journal à referee: « Atmospheric Environment ». Les résultats obtenus pour le Colle Gnifetti sont données dans ce manuscrit (section 6.5.), mais ils n'ont pas encore fait l'objet d'une publication, ou d'une interprétation. Dans la section 6.5., nous avons comparé le profil du Colle Gnifetti avec celui obtenu pour le Mont Blanc.

7.2. Résumé

Ag, Au, Pt, Pd et Rh ont été mesurés par DF-ICP-MS-MN dans les 74 échantillons de la carotte réalisée au Dôme du Goûter. Ces données constituent les premières séries temporelles pour ces métaux pour les deux derniers siècles. Les concentrations mesurées vont de 0.2 à 12 pg/g pour Ag, de 0.07 à 0.35 pg/g pour Au, de 0.08 à 0.62 pg/g pour Pt, de 0.5 à 10 pg/g pour Pd et de 0.01 à 0.39 pg/g pour Rh.

Nous n'observons pas d'augmentation claire pour Au et Pt. Pour Pd et Rh, et en particulier pour Ag, les concentrations mesurées dans les neiges et glaces déposées au cours des dernières décennies sont plus fortes que celles trouvées dans la glace ancienne.

Nous avons passé en revue de façon qualitative les différentes sources possibles pour ces métaux. Il apparaît que les volcans, les activités minières, les fonderies, l'industrie et les incinérateurs de déchets pourraient constituer des sources importantes pour les métaux trouvés dans les neiges et glaces au Mont Blanc.

Pd, Rh et en particulier Ag, montrent des variations saisonnières importantes. Ces variations sont liées de façon importante avec des changements dans la structure verticale de la troposphère régionale au cours de l'année. Par contre, ni Au, ni Pt ne montrent des variations saisonnières. Ceci suggère que ces deux métaux proviennent de sources éloignées.

7.3. A two hundred year record of atmospheric Silver, Gold, Palladium, Platinum and Rhodium in high altitude firn and ice

Changes in the occurrence of silver, gold, platinum, palladium and rhodium in alpine ice and snow since the eighteenth century

Katja Van de Velde¹, Carlo Barbante^{2,3}, Giulio Cozzi³, Paolo Cescon³, Tania Bellomi³, Christophe Ferrari^{1,4} and Claude Boutron^{1,5,}*

¹ *Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement du CNRS, 54 rue Molière, B. P. 96, 38402 Saint Martin d'Hères, France.*

² *Dipartimento di Scienze Ambientali, Università di Venezia, Dorsoduro 2137, 30123 Venezia, Italia.*

³ *Centro di Studio sulla Chimica e le Tecnologie per l'Ambiente-CNR, Dorsoduro 2137, 30123 Venezia, Italia.*

⁴ *Institut des Sciences et Techniques de Grenoble, Université Joseph Fourier de Grenoble, 28 Avenue Benoît Frachon, B.P. 53, 38041 Grenoble, France.*

⁵ *Unités de Formation et de Recherche de Mécanique et de Physique, Université Joseph Fourier de Grenoble (Institut Universitaire de France), B.P. 68, 38041 Grenoble, France.*

* Author to whom correspondence and reprint requests should be addressed. Phone : 33.4.76.82.42.00; fax : 33.4.76.82.42.01; e-mail: boutron@glaciog.ujf-grenoble.fr

Submitted to "Atmospheric Environment" on March 19, 1999.

Abstract

Ag, Au, Pt, Pd and Rh have been measured by double focusing ICP MS with microconcentric nebulisation in various depth intervals of a 140 m snow/ice core electromechanically drilled at an altitude of 4250 m in the French - Italian Alps. It provides with the first time series for these metals for the last two centuries. Observed concentrations range from 0.2 pg/g to 12 pg/g for Ag, 0.07 to 0.35 pg/g for Au, 0.08 to 0.62 pg/g for Pt, 0.5 to 10 pg/g for Pd and 0.01 to 0.39 pg/g for Rh. Since the eighteenth century, no clear increase is observed for Au and Pt. For Pd, Rh and especially Ag, concentrations are higher for the snow and ice dated from the last decades than for the old ice. From a quantitative review of the different possible natural and anthropogenic sources, it appears that volcanoes, mining and smelting activities, the industry and waste incinerators could be significant contributors for these metals in high altitude Mont Blanc snow and ice. Pronounced seasonal variations in the concentrations of Pd, Rh and especially Ag are observed in ice dated from the 1960s. They are certainly largely due to changes in the vertical structure of the regional troposphere throughout the year. For Au and Pt, on the other hand, there are no clear seasonal variations which suggests that these 2 metals originate from distant sources.

Keyword index: *silver, gold, platinum, palladium, rhodium, ice, snow, Alps, regional pollution.*

1. Introduction

Until now, investigations on the occurrence of heavy metals in polar or alpine snow and ice have been focused on a limited number of metals, especially Pb, Cd, Cu, Zn and Hg (see, e.g. Murozumi *et al.*, 1969; Wolff and Suttie, 1994; Hong *et al.*, 1994, 1996 and 1997; Candelone *et al.*, 1995; Boutron *et al.*, 1998 and Van de Velde *et al.*, 1998).

Various other heavy metals of high geochemical interest were, on the other hand, not considered in these studies. This is mainly because the available analytical techniques were not sensitive enough to allow for these other metals to be measured at the extremely low concentration levels at which they are present in snow and ice. The situation has changed recently with the availability of new ultra sensitive analytical techniques such as double focusing (high resolution) ICP MS (DF ICP MS).

We present here comprehensive data on the occurrence of silver (Ag), gold (Au), platinum (Pt), palladium (Pd) and rhodium (Rh) in alpine ice and snow dated from the late eighteenth century to the early 1990s. They were obtained by analysing these metals in various sections of a 140 m snow/ice core drilled at a high altitude location near the summit of Mont Blanc at the French/Italian border using double focusing ICP MS with microconcentric nebulisation (DF-ICP-MS-MN). These data allow to assess the relative importance of natural and anthropogenic contributions for these metals on a regional scale and their changes since the Industrial Revolution.

2. Experimental

2.1. Field sampling

In June 1994, a 140 m snow/ice core (diameter 10 cm) was electromechanically drilled at an altitude of 4250 m on the East slope of Dôme du Goûter ~1.5 km North West of the summit of Mont Blanc in the French-Italian Alps (Van de Velde *et al.*, 1998). The mean annual temperature and snow accumulation rate at the drilling site (45°50'N; 6°51'E) are : -11°C and 3.5 m H₂O.yr⁻¹, respectively (Vincent *et al.*, 1997). The firn/ice transition occurs at a depth of ~60 m.

Great precautions were taken in the field to reduce contamination brought to the outside of the core : the inside of the drill was coated with polytetrafluoroethylene; the sections were handled by scientists wearing full clean room garb and shoulder length polyethylene gloves; the sections were packed in double sealed polyethylene bags and transported frozen from the drilling site to the laboratory.

2.2. Decontamination of the sections

The full cross section of the core was available for heavy metal analysis. Despite the great precautions taken in the field, the possibility however remained that heavy metal contamination might be present on the outside of the core. Each core section investigated was therefore mechanically decontaminated inside a laminar flow clean bench in a cold room. Three successive veneer layers were chiselled in progression from the outside to the inside of the core using the ultra clean procedures described in Candelone *et al.* (1994). It allowed to obtain the uncontaminated cylindrical inner part (diameter 5 cm) of the core sections.

24 core sections whose length ranged from 0.5 to 1 m were chiselled. The inner parts were generally divided into 3 successive parts (with the exception of one very long core which was divided into 5 parts). Altogether, it allowed to obtain 74 different depth intervals which are listed in Table 1.

Each veneer layer and central part were kept separately in acid cleaned wide mouth 1litre low density polyethylene (LDPE) bottles, and transported into a laminar flow clean bench inside a clean laboratory (Boutron, 1990). They were melted at room temperature inside the bottles, and then acidified with ultra pure HNO_3 from the National Institute for Standards and Technology (Paulsen *et al.*, 1988) to make 0.5% solutions. 10 ml aliquots were taken into 30 ml acid cleaned LDPE bottles. They were frozen immediately and transported frozen to the University of Venice packed in multiple acid cleaned polyethylene bags.

To make sure that the central part of the core sections were free from contamination, we investigated changes in Ag, Au, Pt, Pd and Rh concentrations from the outside to the inside of each section. Typical outside-inside concentration profiles are shown in Fig. 1. It can be seen that for these 5 metals outside contamination is extremely limited, if any. Concentrations are fairly stable from the outside to the inside of the core. Then showing that inside concentrations do represent the real initial concentration in the ice.

2.3. Determination of Ag, Au, Pt, Pd and Rh by DF-ICP-MS-MN

Ag, Au, Pt, Pd and Rh were directly measured, after melting and acidification (0.5% v/v with ultrapure HNO_3), by double focusing-ICP-MS using a Finnigan MAT (Bremen, Germany) 'Element' sector field mass spectrometer equipped with a micro concentric nebulizer, at the Department of Environmental Sciences of the University of Venice. The instrument works with different predefined resolution settings: 300 m/□m (low resolution mode); 3000 m/□m (medium resolution mode); 7500 m/□m (high resolution mode).

Ag, Au, Pt, Pd and Rh were measured in the low resolution mode, because of the very low concentration levels expected in the samples. ^{107}Ag , ^{197}Au , ^{195}Pt , ^{106}Pd and ^{103}Rh were selected for the quantification, because of the choice of these isotopes was driven by the need to have the most abundant and at the same time the least interfered with.

Spectral interferences coming from isobaric atomic ions (such as $^{106}\text{Cd}^+$ on $^{106}\text{Pd}^+$), multiply charged ions (e.g. $^{206}\text{Pb}^{++}$ on $^{103}\text{Rh}^+$) or polyatomic ions (such as $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$, $^{91}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$, $^{181}\text{Ta}^{16}\text{O}^+$ and $^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$ on $^{106}\text{Pd}^+$, $^{107}\text{Ag}^+$, ^{197}Au and $^{195}\text{Pt}^+$, respectively) were also carefully considered and a correction was carried out whenever necessary (Barbante *et al.* 1999 a) (Barbante *et al.* 1999 b).

An estimation of the instrumental repeatability of the data obtained from 30 consecutive measurements of a snow sample gave the following relative standard deviation: Ag 15%, Au 29%, Pt 29%, Pd 28% and Rh 27%). Detection Limits were calculated as three times the standard deviation of the ultrapure water response ($n=30$). They were in pg g^{-1} : 0.18, 0.03, 0.009, 0.09 and 0.03, for Ag, Au, Pt, Pd and Rh respectively.

After melting inside the clean laboratory, the acidified aliquots were transferred in the sample introduction area of the instrument, where they were handled under a clean bench in order to minimise contamination from ambient air. Finally, samples were introduced into the plasma by a Micro Concentric Nebulizer (MCN-100, Cetac Technologies, Omaha, NB, USA). The low sample uptake of the MCN-100 ($40 - 80 \text{ } \square \text{ l min}^{-1}$) was of paramount importance due to the low amount of sample material available (less than 1 ml in some cases).

2.4. Age assignment

The upper 115 m of the core were dated with a good precision by combining reference levels from the Chernobyl accident and nuclear weapon atmospheric tests and an ice flow model (Vincent *et al.*, 1997). Below 115 m, the age assignment was much less precise; it was obtained from the model and preliminary methane measurements.

The results indicate that the ice at 140 m depth is older than 200 years. The slope of the depth/age curve is however far from linear, with a pronounced thinning of the annual layers from the surface down to the bottom of the core. As an illustration, the snow dated from 1980 is found at a depth of ~54 m, while the ice dated from ~1955 and ~1990 is found at ~100 m and ~122 m, respectively, Table 1.

The precision of the ages so obtained is very good for the period from the early 1940s to the 1990s, with sub annual resolution. It is still rather good for the late nineteenth century (+/- a few years). It is much more unprecise for the deepest layers (+/- 25 years for the late eighteenth century).

3. Results and discussion

3.1. Character of the data

Ag, Au, Pt, Pd and Rh measured in the 74 depth intervals are listed in Table 1.

Measured concentrations range from 0.2 pg/g to 12 pg/g for Ag, 0.07 to 0.35 pg/g for Au, 0.08 to 0.62 pg/g for Pt, 0.5 to 10 pg/g for Pd and 0.01 to 0.39 pg/g for Rh. For Au, Pt, Pd and Rh, they are the first data ever published for alpine snow and ice fields. For Ag, on the other hand, some data were already published by Batifol and Boutron (1984) for surface snow collected at three locations in the Mont Blanc range. Their values ranged from 10 to 37 pg Ag/g. Their mean value - 21pg/g - is one order of magnitude higher than the mean value we observe for Ag for the recent decades. It suggests that the earlier data were plagued by contamination problems during field sampling and/or laboratory analysis.

3.2. Time trends from the late eighteenth century to present

Fig. 2 shows changes in Ag, Au, Pt, Pd and Rh concentrations as a function of the age of the snow and ice. For the clarity of the figure we have used mean yearly values for the recent decades obtained by averaging the detailed data shown in Fig. 1.

Contrasting trends are observed for the different metals. For Au and Pt, no increasing trend is observed, with mean concentration values during the recent decades similar to those in the oldest ice. On the opposite, pronounced changes are observed for Ag. For this last metal indeed, if concentrations appear to remain fairly stable until the ~1940s, much higher mean values are observed on the average for the recent decades, Fig. 1 and Table 2. Finally, Fig. 1 and Table 2 suggest that if there is an increase for Pd and Rh, this increase is rather limited.

3.3. Contribution from natural sources

Contribution from rock and soil dust can be estimated by combining the Al concentrations measured in all samples (average value : 80 ng/g, Van de Velde *et al.*, 1999) with the metal/Al ratio in bulk crustal material (7.10×10^{-7} , 7.60×10^{-8} , 5.16×10^{-9} , 5.16×10^{-9} , 7.75×10^{-10} for Ag, Au, Pt, Pd and Rh, respectively (Wedepohl, 1995)). As illustrated in Table 3, this contribution is found to be always very small for Au and especially Pt, Pd and Rh. It is higher for Ag but even for this last metal it never represents more than 10% of the measured concentrations, on the average.

After correction for the contribution from rock and soil dust, Na concentrations measured in the samples (mean value : 14 ng/g, Van de Velde *et al.*, 1999) provide an index for estimating metal contribution from sea salt spray. We have used the mean Ag/Na, Au/Na, Pt/Na and Pd/Na ratios in bulk sea water (5.3×10^{-12} , 2.1×10^{-13} , 8.5×10^{-13} and 3.8×10^{-13} , respectively) given in Donat and Bruland, 1995 and Jacinto and Van de berg, 1989. We were unable to find any published values for Rh. The contributions so estimated are always extremely small, Table 3. It would remain very small even if sea derived aerosol were enriched relative to bulk seawater as was already observed for various heavy metals (see e.g., Arimoto and Duce, 1987). We are not aware of any published data on such possible enrichments for Au, Pt, Pd and Rh. For Ag, on the other hand, enrichment factors of 2 orders of magnitude were observed by Arimoto and Duce, 1987 in the tropical North Pacific? This would not be enough to make sea salt spray significant for this last metal.

The input from extra terrestrial dust can be evaluated by combining available estimates for the flux of cosmic dust to the earth (~ 150,000 metric tonnes/yr, Ceplecha, 1996), the average metal content of Ag, Au, Pt, Pd and Rh in cosmic dust (990, 560, 134, 199 and 140 ng/g, respectively (Anders and Grevesse, 1989)) and the mean snow accumulation rate at the drilling site. Making the assumption of an homogeneous fallout of cosmic dust on the whole Earth, we obtain the contributions listed in Table 3. It can be seen that these contributions are always very small.

Other possible natural sources include volcanoes and forest fires. Volcanoes are good candidates to explain at least part of the observed Ag, Au, Pt, Pd and Rh excesses above contribution from rock and soil dust, sea salt spray and cosmic dust. There are indeed various data showing pronounced enrichments, up to 4 orders of magnitude, for Ag and Au in volcanic plumes, see e.g., Zoller *et al.*, 1985 and Symonds *et al.*, 1987. We are not aware of Pt, Pd and Rh data for volcanic plumes, but Zoller *et al.*, 1985 did find very strong enrichments of ~10,000 for Ir in airborne particles from Kilauea volcano.

3.4. Anthropogenic contributions

A first candidate is mining and smelting activities, this is especially the case for Ag. For this metal indeed there has probably been significant emissions to the atmosphere because of galena mining and smelting in various areas of the French and Italian Alps. As an illustration, the mines of Allemond were worked as early as 1767 and about 10 tonnes of silver were produced from that mine between 1768 and 1801 (Daumesnil, 1997). An other example are the mines of La Plagne which gave ~ 350 tonnes of silver and ~150,000 tonnes of Pb since its opening. Fig. 3 shows estimates of Ag production in the French Alps from the mid eighteenth century to the 1970s. It can be seen that the production was already significant in the second half of the eighteenth century, with mean production values of 7.5 metric tonnes silver per year. It was then rather small during the nineteenth century before increasing again from the 1920s.

It must also be mentioned that Ag is often found as an impurity in the ores of various metals such as copper which has been mined in the Alps since the Roman times, for instance in Saint Véran, Saint Georges d'Hurtière and la Fare (Musée Dauphinois, 1996). In addition there has been extensive Ag/Pb mining and smelting activities in various locations in Europe (see e.g., Settle and Patterson, 1980; Day and Tylecote, 1991).

Mining and smelting activities are also certainly responsible for significant emissions of Pt, Pd Rh and Au to the atmosphere. This is for instance the case for Pt and especially Pd which are obtained as by products of Ni (Johnson Matthey, 1987-1998 and Renner and Schmuckler, 1991). Some of the largest Ni smelters are located in Russia, especially in the Kola Peninsula and in Noril'sk (Johnson Matthey, 1987-1998; Distler *et al.*, 1990).

Another candidate is the industry. For instance Pt and Rh are used as catalysts for the production of ammonia for the manufacture of nitric acid, and losses to the environment have been estimated at between 0.05 and 0.35 g per tonne of nitric acid produced (Renner and Schmuckler, 1991). Another example is the petroleum industry, which is a large consumer of Pt since World War II.

Amongst the other possible sources are municipal waste incinerators which are known to be responsible for the emissions of various metals such as Ag (see for instance Hester and Harrison, 1994). There are many incinerators in the Alps, some of them being located within rather short distance from Mont Blanc. This is for instance the case of the refuse incinerator of Cluses which is located only ~40 km of Mont Blanc (but an altitude of ~ 480 m).

Finally contribution from automobile catalytic converters (Heck and Farrauto, 1995) is probably very limited for our samples. If these converters which contain Pt and/or Pd and/or Rh have been used since the second half of the 1970s in the United States, Canada and Japan, they appeared much later in Europe. In Italy, for instance, the first cars equipped with catalytic exhaust pipes became commercially available only at the end of 1989. In 1991, only 2% of Italian cars were equipped with converters, and 13% in 1993. Moreover, there are indications that there is a delay of several years between the construction of a new car equipped with a catalytic converter and the time when emissions linked with abrasion and deterioration of ageing catalysts become significant (Barbante *et al.*, 1999c). Any assessment of the possible influence of the emissions from ageing automobile converters would require samples dated from after the mid-1990s to be analysed. This is not the case in the present study : our most recent samples are indeed dated from 1991.

All these information about possible anthropogenic sources remain unfortunately rather qualitative. It makes it difficult to relate them to the observed changes in Ag, Au, Pt, Pd and Rh concentrations in Mont Blanc snow and ice in the eighteenth century, Fig.2. The fact that no pronounced increasing trends are observed for Au, Pt, Pd and Rh is however

consistent with the above suggestion that contributions from mining and smelting activities could be very significant. These activities were already important in the eighteenth and nineteenth centuries, with moreover very crude uncontrolled and wasteful procedures which were responsible for high emission factors.

Silver is a special case, with a pronounced enhancement of concentrations for the most recent decades. This recent enhancement would support the idea of the influence of a recently developed source such as municipal waste incinerators.

3.5. Short term variations

Interesting information on the relative importance of meteorological and source parameters can be obtained by investigating in detail short term (seasonal) variations in the concentrations.

Fig. 4 shows seasonal variations in the concentrations of Ag, Au, Pt, Pd and Rh for 2 different time periods : from summer 1960 to summer 1961; and from winter 1966/67 to winter 1967/68. These 2 periods were chosen because the corresponding annual layers are thick enough to allow to resolve the different seasons (1.8 m for the period from summer 1960 to summer 1961; and 2.2 m for the period from winter 1966/67 to winter 1967/68). Also the 1960s are characterised by rather high mean concentrations, see Fig. 2 and Table 1. Finally, an important event occurred in the 1960s : the opening of the Mont Blanc road tunnel in July 1965.

Contrasting features are observed for the different metals. It appears that there are no clear seasonal variations for Au and Pt. For Ag, Pd and Rh, on the other hand, pronounced seasonal variations are observed with high values for the summer months and low values for the winter months. For the year from summer 1960 to summer 1961, the summer/winter concentration ratio is ~ 21 for Ag, ~ 7 for Pd and ~ 4 for Rh. For the period from winter 1966/67 to winter 1967/68, the summer/winter concentration ratio is ~ 18 for Ag, ~ 4.5 for Pd and ~ 4.5 for Rh.

The pronounced seasonal variations observed for Ag, Pd and Rh are thought to be mainly the consequence of seasonal changes of the vertical structure of the regional

troposphere. Winter months are characterised by frequent low altitude thermal inversions which strongly reduce the transfer of pollutants emitted at ground level to the high altitude

areas of the Mont Blanc range (Van de Velde *et al.*, 1998). The situation is very different during the other periods of the year : there are indeed often pronounced vertical exchanges between the low altitude valleys and the high altitude areas. It allows locally or regionally emitted pollutants to reach our high altitude drilling site. Interestingly, the metal for which the observed variations are the most important is Ag, which was suggested to originate at least partially from waste incinerators, especially in the nearby valleys (Cluses). The strong changes in the vertical structure of the troposphere throughout the year would indeed result into changes in the transfer of Ag emitted by the incinerators to the drilling site. The lack of clear seasonal features for Au and Pt is very interesting. It can be interpreted as showing that local or regional sources for these 2 metals are very limited. Au and Pt would rather originate from distant sources.

Acknowledgements

This work was supported in France by the Institut Universitaire de France, the Ministry of the Environment, the Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, the Institut National des Sciences de l'Univers, le Centre National de la Recherche Scientifique and the University Joseph Fourier of Grenoble. In Italy, this study was performed in the framework of the Projects on Environmental Contamination and Glaciology and Paleoclimatology of the Italian Antarctic National Research Program. It was financially supported by ENEA through cooperation agreements with the Universities of Venice and Milan. It is also part of the Galileo exchange program which kindly provided with financial support. Field sampling was supported by Région Rhône Alpes and the Ministry of the Environment. We thank R.J. Delmas, S. Hong, A. Manouvrier and C. Rado field sampling G. Scarponi for his involvement in this study and J. Jouzel and M. Stievenard for the δD ‰ measurements.

References

- Anders, E and Grevesse, N. (1989) Abundances of the elements: meteoritic and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 197-214.
- Barbante, C., Cozzi, G., Capodaglio, G., Van de Velde, K., Ferrari, C., Veyseyre, A., Boutron, C.F., Scarponi, G., Cescon, P. (1999a) Rh, Pd and Pt determination in polar and alpine snow and ice by double focusing ICP-MS with microconcentric nebulisation. *Anal. Chim.*, In press.
- Barbante, C., Cozzi, G., Van de Velde, K., Ferrari, C., Boutron, C. and Cescon, P. (1999b) Trace element determination in Alpine snow and ice by Double Focusing Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Microconcentric Nebulization. *J. Anal. Atom. Spectros.* In press.
- Barbante, C., Veyseyre, A., Ferrari, C., Van de Velde, K., Morel, C., Capodaglio, G., Cescon, P., Scarponi, G. and Boutron, C. (1999c) Greenland snow evidence of large scale atmospheric pollution for platinum palladium and rhodium. submitted to *Nature*.
- Batifol, F. M. and Boutron, C.F. (1984) Atmospheric heavy metals in high altitude surface snows from Mont Blanc, French Alps. *Atmospheric Environment* **18**, 2507-2515.
- Boutron, C.F. (1990) A clean laboratory for ultralow concentration heavy metals analysis. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **337**, 482-491.
- Boutron, C.F., Vandal, G.M., Fitzgerald, W.F. and Ferrari, C. (1998) A forty year record of mercury in central Greenland snow. *Geophys. Res. Lett.* **25**, 3315-3318.
- Candelone, J.P., Hong, S. and Boutron, C.F. (1994) An improved method for decontaminating polar snow and ice cores for heavy metals analysis. *Anal. Chim. Acta* **229**, 9-16.

- Candelone, J.P., Hong, S., Pellone, C. and Boutron, C.F. (1995) Post Industrial Revolution changes in large-scale atmospheric pollution of the northern hemisphere by metals as documented in Greenland snow and ice. *J. Geophys. Res.* **100**, 16,605-16,616.
- Cepelcha, Z. (1996) Luminous efficiency based on photographic observations of the Lost-City fireball and implications for the influx of interplanetary bodies onto Earth. *Astron. Astrophys.* **311**, 329-332.
- Daumesnil, A. (1997) Maîtrise de Géologie, Université Joseph Fourier, Grenoble, France.
- Day, J. and Tylecote, R.F. (1991) *The industrial Revolution in Metals*, Institute of Metals, London.
- Disteler, V.V., Filimonova, A.A., Grokhovskaya, T.L. and Laputina, I.P. (1990) Platinum-group elements in the copper-nickel ores of the Pechenga ore field. *Int. Geol. Rev.* **32**, 70-83.
- Donat, J.R. and Bruland, K.W. (1995) Trace elements in the ocean, In *Trace Elements in Natural Waters*, ed. Brit Salbu, Eiliv Steinnes, pp. 247-280, CRC Press, Inc.
- Heck, R.M. and Farrauto, R.J. (1995) *Catalytic Air Pollution Control-Commercial Technology*, Van Nostrand Reinhold, New York.
- Hester, R.E. and Harrison, R.M. (1994) *Waste Incineration and the Environment, Issues in Environmental Science and Technology*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- Hong, S., Candelone, J.P., Patterson, C.C. and Boutron, C.F. (1994) Greenland ice evidence of hemispheric lead pollution two millennia ago by Greek and Roman civilisations. *Science* **265**, 1841-1843.
- Hong, S., Candelone, J.P., Patterson, C.C. and Boutron, C.F. (1996) History of ancient copper smelting pollution during Roman and medieval times recorded in Greenland ice. *Science* **272**, 246-249.

- Hong, S., Candelone, J.P. and Boutron, C.F. (1997) Changes in zinc and cadmium concentrations in Greenland ice during the past 7760 years. *Atmospheric Environment* **31**, 2235-2242.
- Jacinto, G.S. and van den Berg, C.M.G. (1989) Different behaviour of platinum in the Indian and Pacific Oceans. *Nature* **338**, 332.
- Johnson Matthey (1987-1998) Johnson Matthey, London, various issues.
- Murozumi, M., Chow, T.J. and Patterson, C.C. (1969) Chemical concentrations of pollutant aerosols, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata. *Geochim. Cosmochim. Acta* **33**, 1247-1294.
- Musée dauphinois (1996), *Les Maîtres de l'Acier*, Musée Dauphinois, Grenoble, France.
- Paulsen, P.J., Beary, E.S., Bushee, D.S. and Moody, J.R. (1988) Inductively coupled plasma mass spectrometric analysis of ultrapure acids. *Anal. Chem.* **60**, 971-975.
- Renner, H. and Schmuckler, G. (1991) Platinum-Group Metals. In *Metals and their Compounds in the Environment*, Ed. E. Merian, pp1135-1151. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, VCH.
- Settle, D.M. and Patterson, C.C. (1980) Lead in albacore : guide to lead pollution in Americans. *Science* **207**, 1167-1176.
- Van de Velde, K., Boutron, C.F., Ferrari, C., Bellomi, T., Barbante, C., Rudnev, S. and Bolshov, M. (1998), Seasonal variations of heavy metals in the 1960s Alpine ice : sources versus meteorological factors. *Earth Planet. Sci. Lett.* **164**, 521-533.
- Van de Velde, K., Boutron, C. F., Ferrari, C. P., Delmas, R. J., Barbante, C. and Bellomi, T. (1999) A two hundred years record of atmospheric Cadmium, Copper, Zinc, Manganese and Aluminum concentrations in high altitude ice from the French-Italian Alps. submitted to *Geophys. Res. Lett.*

- Vincent, C., Vallon, M., Pinglot, F., Funk, M. and Reynaud, L. (1997) Snow accumulation and ice flow at Dôme du Goûter (4300m), Mont Blanc, French Alps. *J. Glaciol.* **43**, 513-521.
- Wedepohl, K.H. (1995) The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 1217-1232.
- Wolff, E.W. and Suttie, E.D. (1994) Antarctic snow record of southern hemisphere lead pollution. *Geophys. Res. Lett.* **21**, 781-784.
- Wolff, E.W., Suttie, E.D. and Peel, D.A.. (1999) Antarctic snow record of cadmium, copper, and zinc content during the twentieth century. *Atmospheric Environment* in press.

Table 1: Snow and ice dated from the eighteenth century till 1991 collected near Mont Blanc, French Alps: depth, estimated age and heavy metal concentrations.

| Depth interval (m) | Estimated age ^a | δD (‰) | Measured concentration (pg/g) | | | | |
|------------------------|-------------------------------|----------------|-------------------------------|------|------|-----|------|
| | | | Ag | Au | Pt | Pd | Rh |
| 21.9-22.3 | 1991 | -89.7 | 0.3 | 0.07 | 0.08 | 0.5 | 0.01 |
| 22.3-22.5 | 1990.5 | -138.7 | 1.1 | 0.09 | 0.18 | 1.5 | 0.05 |
| 22.5-22.7 | 1990 | -165.3 | 1.6 | 0.11 | 0.17 | 1.9 | 0.08 |
| 38.6-38.8 | 1987 | -101.2 | 4.3 | 0.11 | 0.24 | 4.9 | 0.21 |
| 38.8-39.0 | 1986.5 | -108.1 | 1.2 | 0.10 | 0.15 | 2.2 | 0.08 |
| 39.0-39.2 ^b | 1986 | -109.2 | 3.1 | 0.08 | 0.20 | 2.5 | 0.14 |
| 54.1-54.3 ^c | 1981 | -110.2 | 3.2 | 0.35 | 0.26 | 8.0 | 0.18 |
| 54.3-54.5 | 1980.5 | -138.7 | 1.1 | 0.15 | 0.15 | 0.5 | 0.03 |
| 54.5-54.7 | 1980 | -145.9 | 0.9 | 0.12 | 0.18 | 1.0 | 0.01 |
| 62.7-62.9 | 1978 | -122.9 | 0.3 | 0.08 | 0.16 | 0.6 | 0.03 |
| 62.9-63.1 | 1977.5 | -98.2 | 1.0 | 0.08 | 0.22 | 0.9 | 0.04 |
| 63.1-63.3 | 1977 | -77 | 12 | 0.15 | 0.23 | 3.7 | 0.12 |
| 69.2-69.4 | 1975 | -113.5 | 1.5 | 0.13 | 0.39 | 1.6 | 0.06 |
| 69.4-69.7 | 1974.5 | -104 | 1.9 | 0.19 | 0.20 | 2.8 | 0.11 |
| 69.7-69.9 | 1974 | -93.3 | 1.4 | 0.23 | 0.22 | 1.3 | 0.08 |
| 78.6-78.7 | 1971 | -132.5 | 0.6 | 0.28 | 0.20 | 0.8 | 0.05 |
| 78.7-78.9 | 1970.5 | -134.2 | 2.1 | 0.33 | 0.00 | 1.5 | 0.04 |
| 78.9-79.1 | 1970 | -150.5 | 0.9 | 0.23 | 0.08 | 0.9 | 0.07 |
| 81.4-81.5 | 1968.5 | -132.3 | 0.3 | 0.25 | 0.23 | 2.1 | 0.09 |
| 81.5-81.7 | 1968.2 | -118.6 | 0.4 | 0.24 | 0.25 | 1.0 | 0.07 |
| 81.7-81.9 | 1968 | -118.6 | 0.4 | 0.24 | 0.19 | 0.7 | 0.06 |
| 81.9-82.1 | 1967.8 | -103.6 | 1.1 | 0.24 | 0.29 | 1.5 | 0.08 |
| 82.1-82.3 | 1967.6 | -103.6 | 1.9 | 0.23 | 0.29 | 1.4 | 0.08 |
| 82.3-82.4 | 1967.4 | -88.3 | 1.6 | 0.32 | 0.28 | 2.6 | 0.13 |
| 82.4-82.6 | 1967.2 | -72.2 | 1.6 | 0.38 | 0.36 | 5.9 | 0.19 |
| 82.6-82.8 | 1967 | -56.4 | 6.1 | 0.37 | 0.49 | 6.4 | 0.39 |
| 82.8-83.0 | 1966.8 | -120.4 | 2.1 | 0.37 | 0.36 | 2.7 | 0.14 |
| 83.0-83.2 | 1966.6 | -134.4 | 0.9 | 0.34 | 0.43 | 1.5 | 0.11 |
| 83.2-83.4 | 1966.4 | -118.4 | 2.9 | 0.33 | 0.36 | 4.5 | 0.18 |
| 86.4-86.7 | 1965 | -134 | 0.4 | 0.22 | 0.21 | 0.6 | 0.06 |
| 86.7-86.9 | 1964.5 | -135.2 | 0.5 | 0.25 | 0.15 | 0.7 | 0.07 |
| 86.9-87.1 | 1964 | -141.3 | 0.9 | 0.22 | 0.24 | 3.2 | 0.16 |
| 90.3-90.4 | 1963 | -96.4 | 0.6 | 0.23 | 0.17 | 1.5 | 0.07 |
| 90.4-90.6 | 1962.5 | -111.1 | 0.4 | 0.24 | 0.21 | 0.7 | 0.07 |
| 90.6-90.8 | 1962 | -123.5 | 0.3 | 0.24 | 0.28 | 0.8 | 0.06 |
| 92.8-93.0 | 1961.5 | -67.1 | 3.3 | 0.33 | 0.64 | 6.7 | 0.29 |
| 93.0-93.2 | 1961.3 | -82.3 | 2.1 | 0.31 | 0.37 | 4.9 | 0.17 |
| 93.2-93.4 | 1961.1 | -131.8 | 0.3 | 0.32 | 0.62 | 1.4 | 0.09 |
| 93.4-93.5 | 1960.9 | -150.4 | 1.3 | 0.30 | 0.50 | 2.2 | 0.10 |
| 93.5-93.7 | 1960.7 | -112.2 | 1.3 | 0.36 | 0.43 | 2.7 | 0.07 |
| 93.7-93.8 | 1960.5 | -109 | 1.3 | 0.23 | 0.09 | 1.0 | 0.14 |
| 93.8-94.0 | 1960.3 | -100.7 | 2.1 | 0.29 | 0.44 | 2.6 | 0.12 |
| 94.0-94.1 | 1960.1 | -71.6 | 7.8 | 0.34 | 0.54 | 10 | 0.37 |
| 94.1-94.3 | 1959.9 | -101.1 | 1.7 | 0.35 | 0.38 | 2.1 | 0.10 |
| 95.5-95.7 | 1957.5 | -82.1 | 1.1 | 0.20 | 0.24 | 2.2 | 0.09 |
| 95.7-95.9 | 1957 | -67.2 | 2.9 | 0.18 | 0.20 | 4.8 | 0.18 |
| 95.9-96.1 | 1956.5 | -80.7 | 2.7 | 0.12 | 0.17 | 2.3 | 0.10 |
| 102.9-103.2 | 1954.5 | -115.8 | 1.6 | 0.10 | 0.09 | 1.3 | 0.05 |
| 103.2-103.4 | 1954 | -141.8 | 0.5 | 0.07 | 0.14 | 0.7 | 0.03 |
| 103.4-103.6 | 1953.5 | -133.4 | 1.0 | 0.21 | 0.31 | 1.8 | 0.05 |
| 108.5-108.6 | 1945.5 | -120.5 | 0.4 | 0.18 | 0.17 | 1.5 | 0.07 |

| | | | | | | | |
|-------------|--------|--------|-----|------|------|-----|------|
| 108.6-108.8 | 1945 | -125.1 | 0.4 | 0.19 | 0.28 | 1.7 | 0.04 |
| 108.8-109.0 | 1944.5 | -84.3 | 1.1 | 0.22 | 0.30 | 2.6 | 0.08 |
| 112.3-112.6 | 1940.5 | -109.9 | 0.8 | 0.17 | 0.27 | 4.6 | 0.12 |
| 112.6-112.8 | 1940 | -135.2 | 0.2 | 0.18 | 0.17 | 2.2 | 0.05 |
| 112.8-113.0 | 1939.5 | -122.6 | 0.5 | 0.19 | 0.28 | 3.5 | 0.06 |
| 117.5-117.8 | 1918 | -114.5 | 0.2 | 0.17 | 0.28 | 2.7 | 0.05 |
| 117.8-118.0 | 1917 | -119.6 | 0.5 | 0.18 | 0.22 | 5.2 | 0.07 |
| 118.0-118.2 | 1916 | -105.2 | 0.8 | 0.20 | 0.26 | 3.7 | 0.06 |
| 120.7-120.9 | 1913 | -118.8 | 0.3 | 0.15 | 0.29 | 1.6 | 0.04 |
| 120.9-121.1 | 1912 | -106.9 | 0.5 | 0.16 | 0.23 | 2.4 | 0.07 |
| 121.1-121.3 | 1911 | -99.3 | 0.4 | 0.12 | 0.13 | 1.7 | 0.06 |
| 123.7-123.9 | 1887 | -116.3 | 0.2 | 0.14 | 0.17 | 1.0 | 0.02 |
| 123.9-124.2 | 1886 | -105.4 | 0.3 | 0.07 | 0.10 | 0.5 | 0.02 |
| 124.2-124.4 | 1885 | -119.5 | 0.3 | 0.12 | 0.17 | 2.3 | 0.10 |
| 127.3-127.6 | 1856 | -104.9 | 0.4 | 0.23 | 0.42 | 2.4 | 0.05 |
| 127.6-127.8 | 1855 | -113.8 | 0.3 | 0.17 | 0.31 | 2.3 | 0.05 |
| 127.8-128.0 | 1854 | -99.5 | 0.3 | 0.20 | 0.43 | 2.3 | 0.05 |
| 130.4-130.6 | 1803 | -98.3 | 0.3 | 0.24 | 0.38 | 2.1 | 0.07 |
| 130.6-130.8 | 1802 | -91.6 | 0.5 | 0.19 | 0.33 | 1.5 | 0.04 |
| 130.8-131.0 | 1801 | -91.1 | 0.2 | 0.19 | 0.32 | 1.5 | 0.07 |
| 136.0-136.2 | 1782 | -94.9 | 0.2 | 0.20 | 0.33 | 1.3 | 0.06 |
| 136.2-136.4 | 1780 | -104.2 | 0.2 | 0.17 | 0.37 | 1.4 | 0.05 |
| 136.4-136.6 | 1778 | -98.4 | 0.4 | 0.20 | 0.34 | 1.3 | 0.04 |

a Mean date of deposition showing the decimal part of a year for the upper part of the core.

b Depth interval in which fallout from the Chernobyl accident was observed from gross β radioactivity measurements (Vincent et al., 1997)

c This interval was characterized by the presence of a ? cm thick layer with a conspicuous red color attributed to fallout of Saharan dust.

Table 2: Mont Blanc snow and ice : mean concentration values for 3 successive periods of time (with standard deviations)

| | Ag | Au | Pd | Pt | Rh |
|---------------------------|------|------|-----|------|-------|
| Mean concentration (pg/g) | | | | | |
| Before 1900 ^a | 0.30 | 0.18 | 1.7 | 0.30 | 0.052 |
| 1900s-1940 ^b | 0.47 | 0.17 | 3.1 | 0.24 | 0.062 |
| 1944-1991 ^c | 1.8 | 0.22 | 2.4 | 0.26 | 0.11 |

^a: number of data points, n=12

^b: n=9

^c: n=53

Table 3: Mont Blanc snow and ice dated from the last two centuries : Ag, Au, Pt, Pd and Rh contributed from rock and soil dust, cosmic dust and sea salt spray (expressed in % of measured concentrations).

| | Time period | | |
|---------------------------|-------------|--------------|--------------|
| | Before 1900 | 1900-1940 | 1944-1991 |
| Ag | | | |
| <i>Rock and soil dust</i> | 8.7% | 4.1% | 3.9% |
| <i>Cosmic dust</i> | 0.05% | 0.06% | 0.02% |
| <i>Seasalt spray</i> | 0.000003% | 0.00001% | 0.00001% |
| Au | | | |
| <i>Rock and soil dust</i> | 0.63% | 0.5% | 1.4% |
| <i>Cosmic dust</i> | 0.07% | 0.07% | 0.07% |
| <i>Seasalt spray</i> | 0.0000006% | 0.0000008% | 0.0000007% |
| Pt | | | |
| <i>Rock and soil dust</i> | 0.06% | 0.06% | 0.2% |
| <i>Cosmic dust</i> | 0.3% | 0.4% | 0.4% |
| <i>Seasalt spray</i> | 0.00000001% | 0.000000006% | 0.000000004% |
| Pd | | | |
| <i>Rock and soil dust</i> | 0.01% | 0.006% | 0.02% |
| <i>Cosmic dust</i> | 0.03% | 0.02% | 0.03% |
| <i>Seasalt spray</i> | 0.0000001% | 0.00000007% | 0.0000001% |
| Rh | | | |
| <i>Rock and soil dust</i> | 0.06% | 0.04% | 0.07% |
| <i>Cosmic dust</i> | 0.3% | 0.2% | 0.2% |
| <i>Seasalt spray</i> | - | - | - |

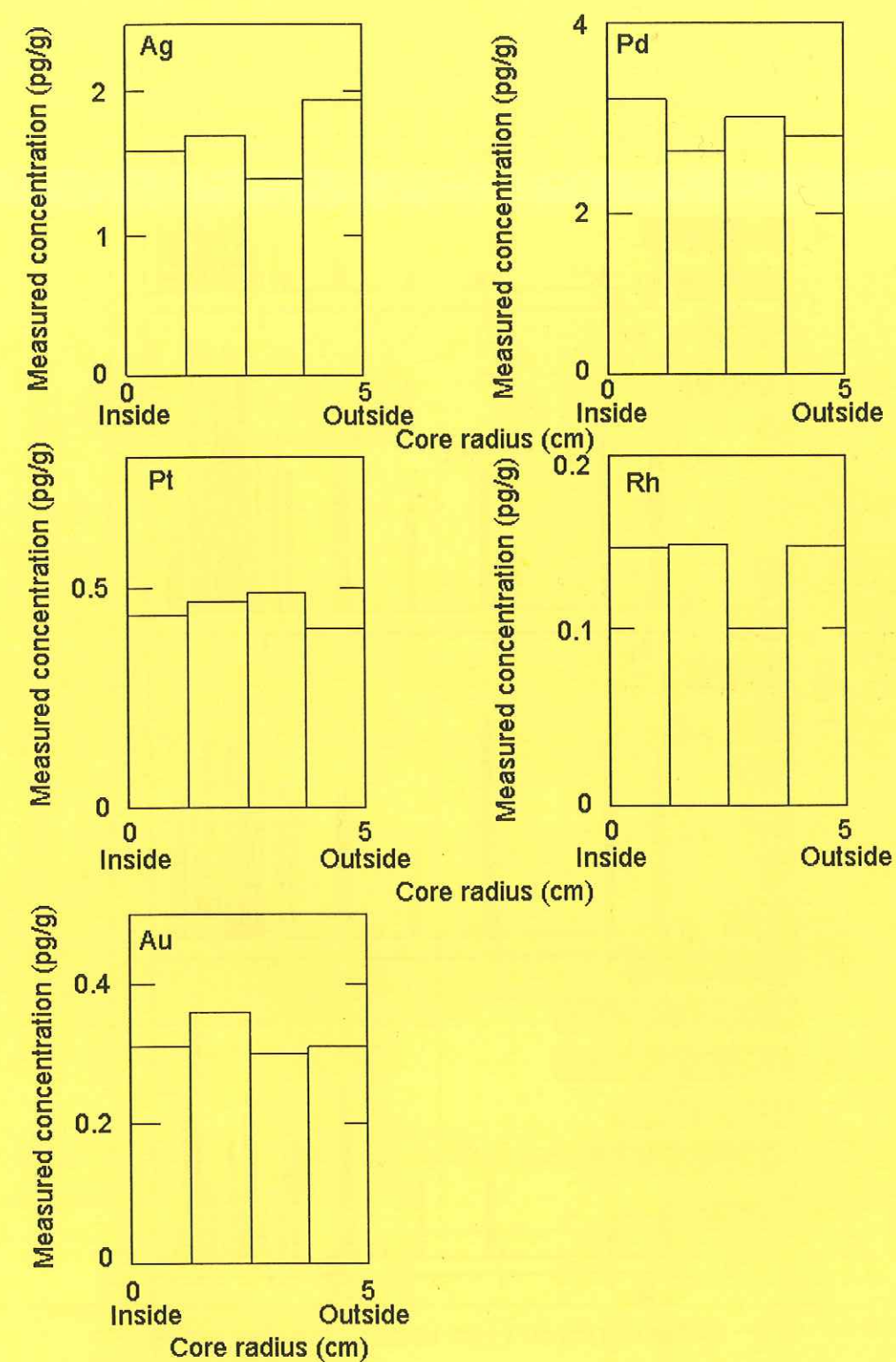
Figure captions

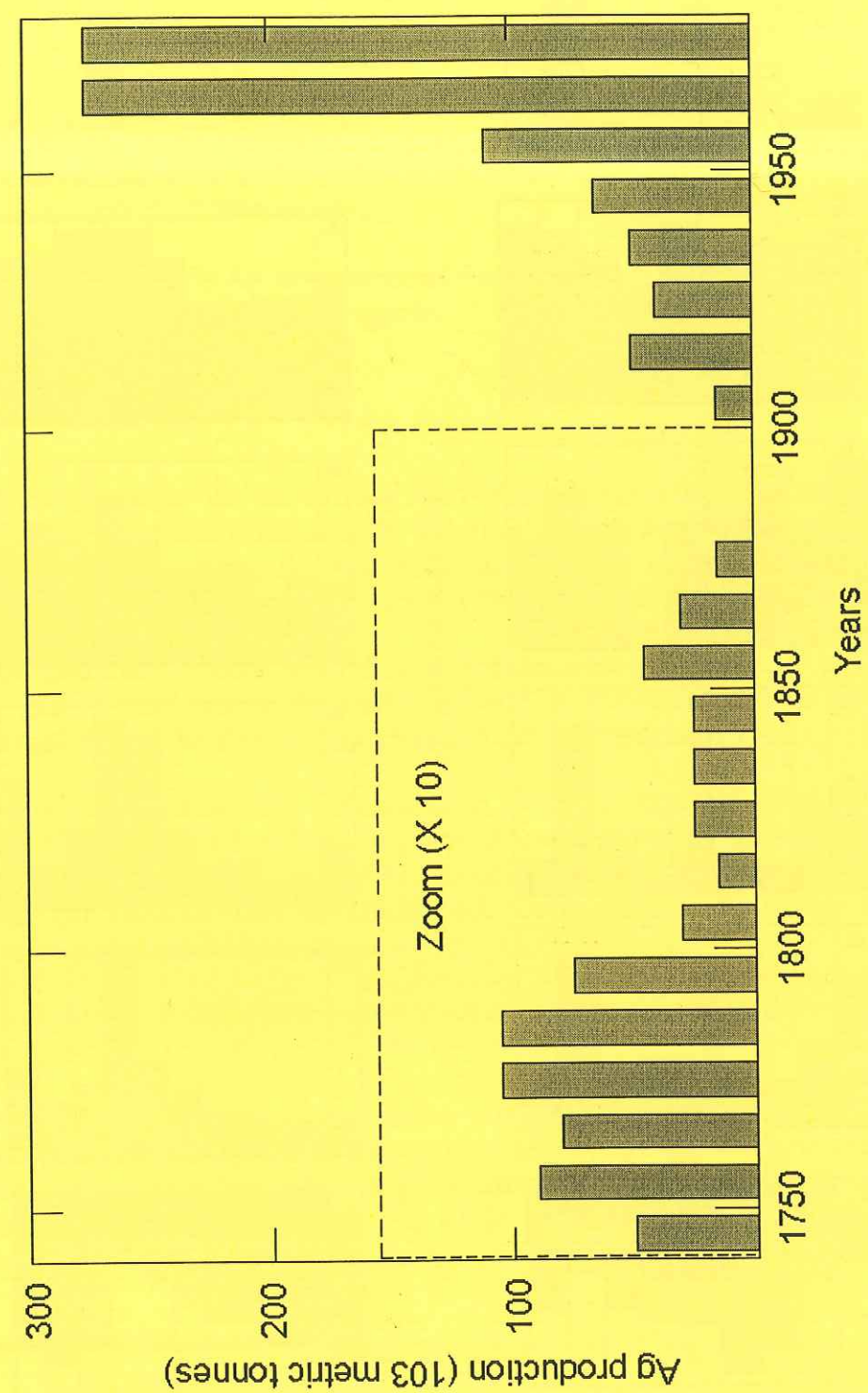
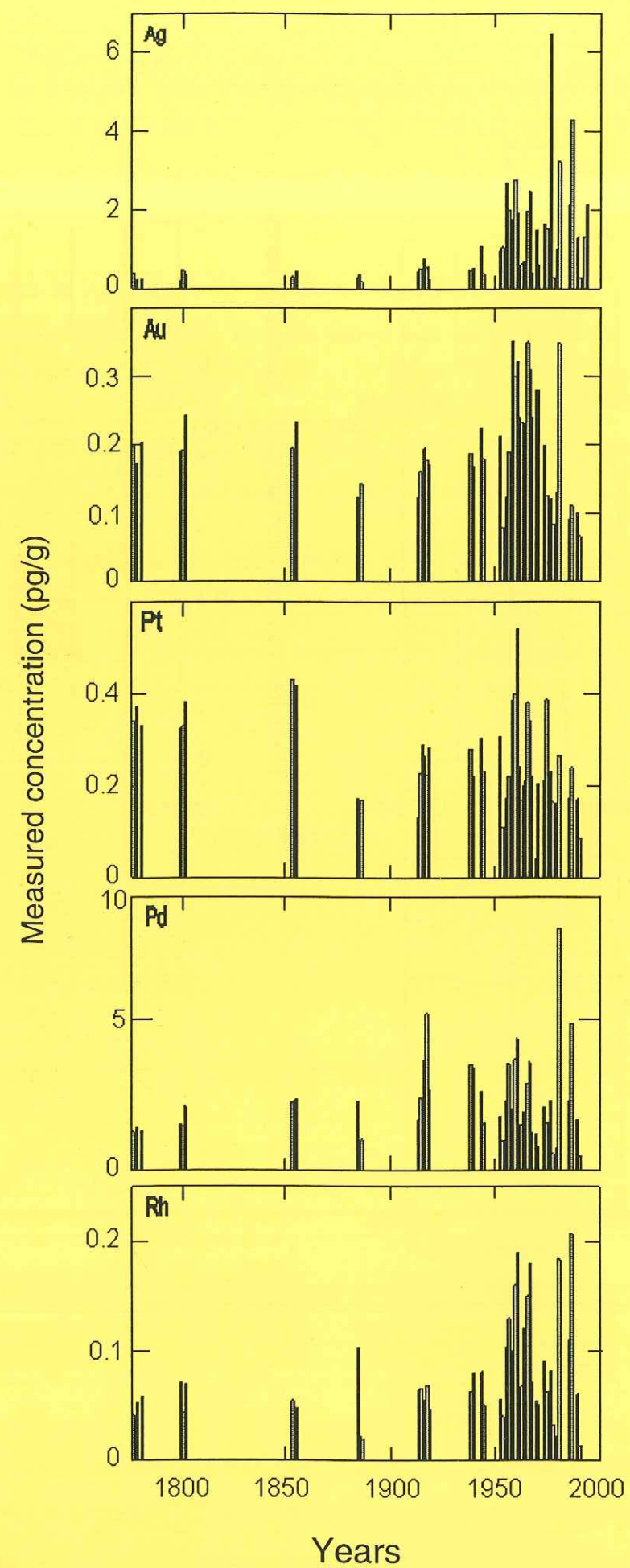
Figure 1 : A 140 meter snow/ice core electromechanically drilled in a dry hole near the summit of Mont Blanc in the French - Italian Alps : changes in Ag, Au, Pt, Pd and Rh concentrations as a function of radius in the ice core section dated from summer 1961 to autumn 1960 (depth interval : 92.8 - 93.8 m).

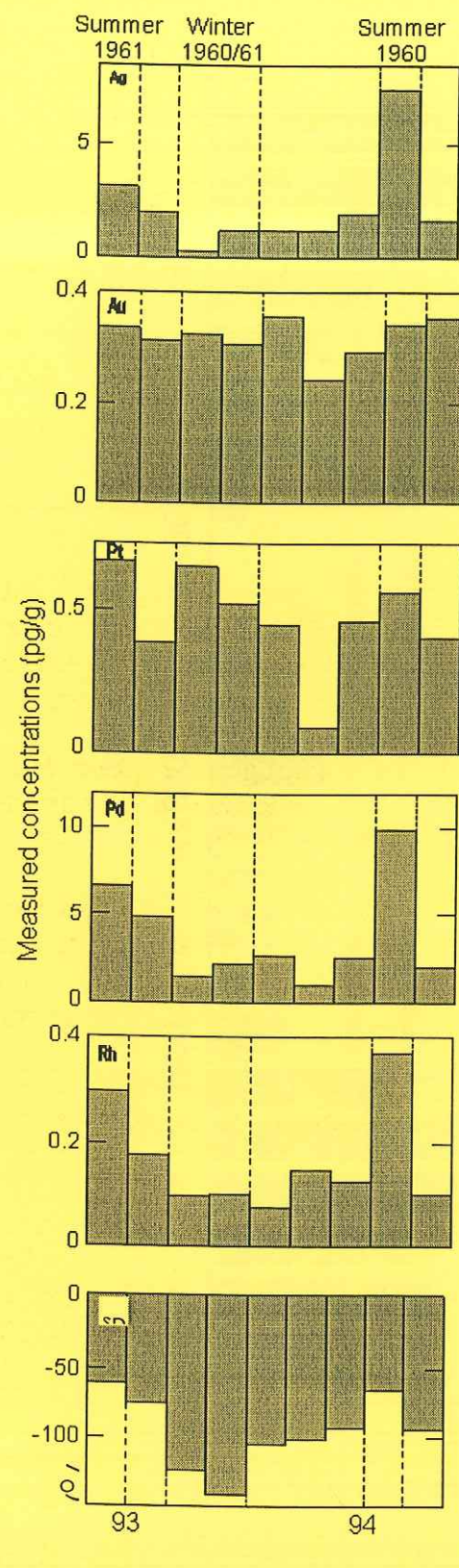
Figure 2 : Changes in Ag, Au, Pt, Pd and Rh in Mont Blanc snow and ice dated from the eighteenth century to the early 1990s. The data shown here are mean annual values calculated from the detailed data given in Table 1.

Figure 3 : Estimates of Ag production in the french Alps from the mid eighteenth century to present. Each bar represents the cumulative production for one decade.

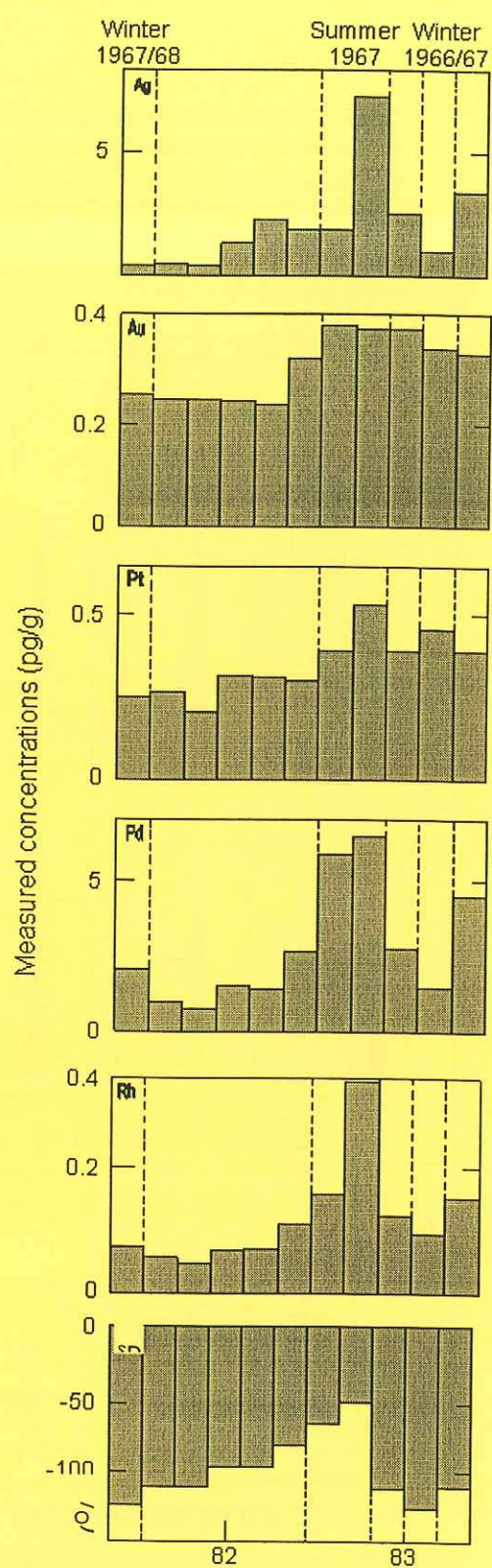
Figure 4 : Seasonal variations in the concentrations of Ag, Au, Pt, Pd, Rh and δD ‰ in high altitude ice dated from the 1960s collected near the summit of Mont Blanc in the French - Italian Alps. Depth scales are shown at the bottom of the figure, and the isotopic seasons at the top.







Depth (m)



7.4. Principaux résultats

Variations à long terme (du milieu du 18^{ème} siècle aux années 1990) :

- Les concentrations de Au et Pt ne varient pas de façon significative.
- Les concentrations de Rh et Pd augmentent faiblement au cours de la deuxième moitié du 20^{ème} siècle.
- Les concentrations de Ag augmentent fortement (d'un facteur 6) au cours de la deuxième moitié du 20^{ème} siècle.

Sources naturelles

- Poussières (érosion de la croûte terrestre) : La contribution de cette source est négligeable pour Au, Pt, Pd et Rh. Pour Ag (elle a été calculée à partir des concentrations de Al des échantillons, voir section 7.4), elle est faible et ne représente jamais plus de 10% de la concentration totale.
- Aérosols marins : Cette source est totalement négligeable pour les 5 métaux (la contribution de cette source a été calculée à partir des concentrations de Na dans des échantillons, voir section 7.4).
- Poussières cosmiques : La contribution de cette source a été calculée à partir de données sur les flux de poussières cosmiques vers la terre, leur concentration en Au, Ag, Pt, Pd et Rh et le taux d'accumulation de neige au Dôme du Goûter (voir section 7.4.). Cette source se révèle être peu importante pour les 5 métaux.

(les valeurs des différentes contributions sont données dans le tableau 3 de la section 7.4).

- Autres sources naturelles possibles : Il n'a pas été possible d'évaluer numériquement l'importance de sources telles que les volcans ou les feux de forêts. Toutefois les volcans pourraient être une source importante, puisque des métaux tels que Au et Ir sont enrichis (facteur ~10000) fortement dans les aérosols volcaniques.

Sources anthropiques

- Activités minières et fonderies : Cette source est probablement importante pour Ag. En effet, Ag a été exploité dès la deuxième moitié du 18^{ème} siècle dans les Alpes françaises, mais aussi dans de nombreux autres sites en Europe. Ce métal est le plus souvent associé au Pb (la galène). De plus Ag est très souvent associé en tant qu'impureté dans le minerai de Cu, de Zn ou encore Sn. En ce qui concerne Au, Pt, Pd et Rh, ces métaux sont

présents en quantité relativement importante dans les minerais de Ni de la Russie (en particulier Pd).

- L'industrie : Pt et Rh sont utilisés comme catalyseurs pour la production d'ammoniaque et d'acide nitrique. Renner et Schmuckler (1991) estiment que pour chaque tonne d'acide nitrique produite entre 0.05 et 0.35g de catalyseur sont émis dans l'environnement. Pt est aussi utilisé en tant que catalyseur dans l'industrie du pétrole (Renner et Schmuckler, 1991).
- L'incinération des déchets : Cette source pourrait être importante pour Ag. De plus dans les vallées proches du Mont Blanc, il y a de nombreux centre de traitement des déchets.
- Les pots catalytiques : Le revêtement de ces pots catalytiques est constitué du Pt et/ou du palladium et/ou du rhodium. Avec l'usure du pot catalytique il se produit des rejets de ces métaux dans l'environnement. Toutefois, comme les échantillons les plus récents analysés dans le cadre de cette étude datent de 1991, nous ne pouvons pas encore en voir l'influence, puisque ces pots catalytiques ont été introduits à la fin des années 80 pour la plupart des pays européens.

Variations saisonnières

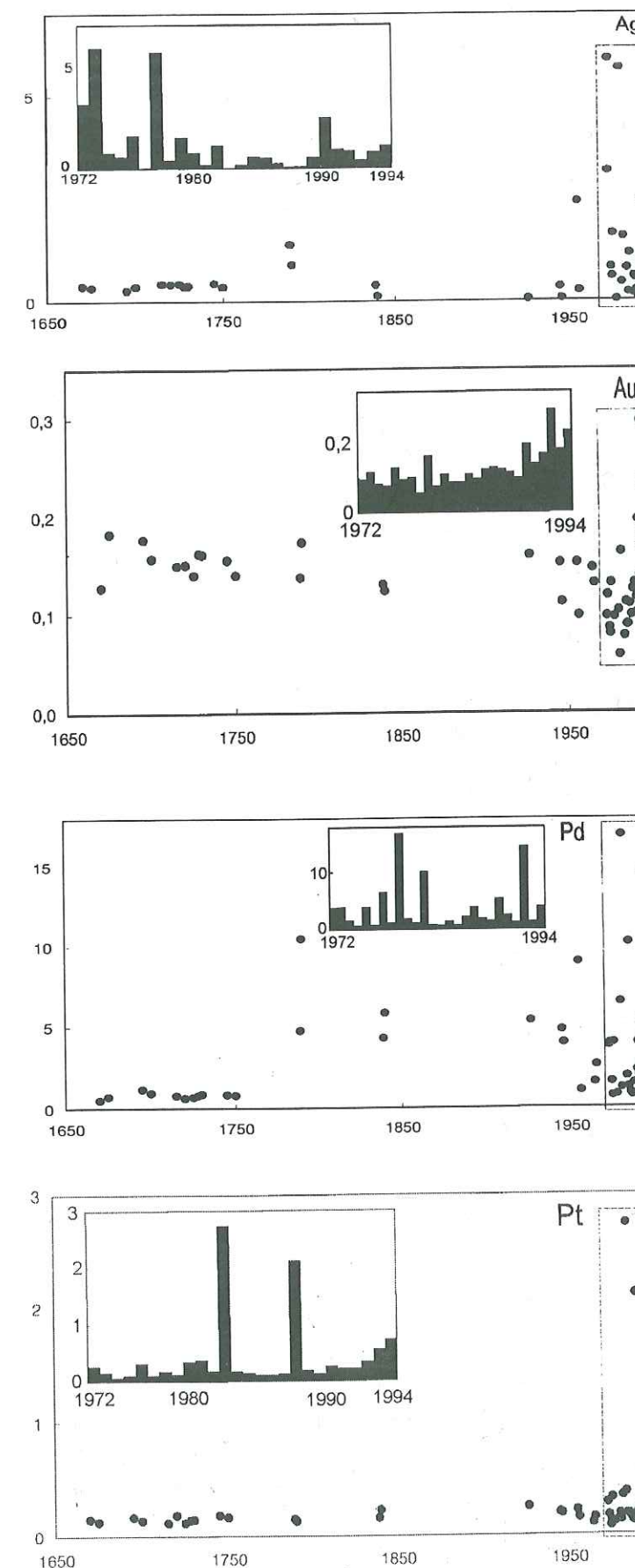
Nous n'observons pas de variations saisonnières claires pour Au et Pt. Pour Ag, Pd et Rh le rapport des concentrations été/hiver est de ~21, ~7 et ~4, respectivement pour l'année 1960/61 et de ~18, ~4,5 et ~4,5 respectivement pour l'année 1967/68.

Ces variations sont la conséquence des changements importants dans la structure verticale de la troposphère régionale voir chapitre 3). Les variations les plus importantes sont observées pour Ag, métal qui est supposé avoir une source locale assez importante (incinérateurs). Le fait que les concentrations de Au et Pt ne montrent pas de variations saisonnières suggère que ces deux métaux ont des sources éloignées.

7.5. Colle Gnifetti (Mont Rose)

Présentation des données

La figure 7.1 ci-dessous montre les variations des concentrations de Ag, Au, Pd, Pt et Rh, du XVII^e siècle aux années 1990 mesurées dans les neiges et glaces du Colle Gnifetti. A partir de 1972 nous avons un échantillonnage continu et pour plus de visibilité les données obtenues pour cette période sont représentées dans un petit cadre en haut de la figure.



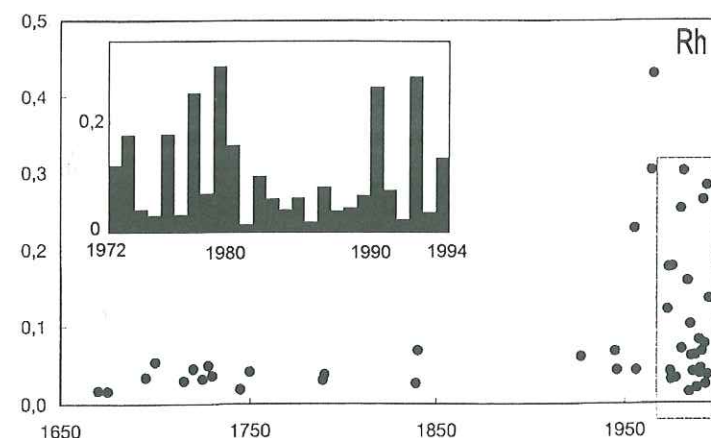


Figure 7.1: Variations des concentrations de Ag, Au, Pt, Pd et Rh dans les neiges et glaces du Colle Gnifetti

Il existe de très fortes variations à court terme à partir de 1950, ainsi pour plus de clarté nous avons donné les concentrations moyennes pour différentes périodes dans le tableau ci-dessous. Les valeurs obtenues pour les années soixante n'ont pas été utilisées pour faire les moyennes puisque nous n'avons pas obtenu de plateau (voir section 2.2.).

| | 1650-1750 | 1750-1950 | 1950-1994 |
|----|-----------|-----------|-----------|
| Ag | 0,41 | 0,46 | 1,2 |
| Au | 0,16 | 0,14 | 0,13 |
| Pd | 0,81 | 5,6 | 3,7 |
| Pt | 0,15 | 0,19 | 0,39 |
| Rh | 0,03 | 0,05 | 0,11 |

Tableau 7.1: Concentrations moyennes pour Ag, Au, Pd, Pt et Rh pour différentes périodes au Colle Gnifetti

Ce tableau nous montre que les concentrations mesurées sont en général plus fortes pour les périodes récentes. Au est un cas exceptionnel, puisqu'on peut considérer que la concentration moyenne de Au reste stable tout au long de la période étudiée. Ag, Pt et Rh ne montrent guère de variations entre la période 1650-1750 et la période 1750-1950. Par contre à partir de 1950, nous constatons une augmentation significative d'un facteur ~2,5 à 3,5. Le cas du Pd est spécial puisque ses concentrations augmentent très rapidement dès la fin du dix-huitième siècle, elles restent élevées au cours des décennies récentes et sont en moyenne ~4,5 fois plus élevées qu'au dix-septième siècle.

Comparaison avec le Mont Blanc

Le tableau 7.2 donne les concentrations moyennes pour les 5 métaux pour le 19^{ème} siècle et pour les dernières décennies (à partir des années 1960).

| | 19 ^{ème} siècle | | Décennies récentes | |
|---------|--------------------------|----------------|--------------------|----------------|
| | Mont Blanc | Colle Gnifetti | Mont Blanc | Colle Gnifetti |
| Ag | | | | |
| min-max | 0.2-0.5 | 0.1-0.4 | 0.3-1.2 | 0.01-5.9 |
| moyenne | 0.3 | 0.25 | 1.9 | 1.8 |
| Au | | | | |
| min-max | 0.07-0.24 | 0.12-0.13 | 0.07-0.38 | 0.06-0.3 |
| moyenne | 0.18 | 0.12 | 0.24 | 0.13 |
| Pd | | | | |
| min-max | 0.5-9.9 | 4.3-5.8 | 0.5-2.4 | 0.7-16.9 |
| moyenne | 2.5 | 5 | 1.7 | 3.6 |
| Pt | | | | |
| min-max | 0.1-0.43 | 0.16-0.23 | 0.08-0.64 | 0.08-2.7 |
| moyenne | 0.31 | 0.2 | 0.28 | 0.39 |
| Rh | | | | |
| min-max | 0.019-0.1 | 0.03-0.07 | 0.011-0.39 | 0.015-0.28 |
| moyenne | 0.052 | 0.047 | 0.11 | 0.10 |

Tableau 7.2: Comparaison des concentrations moyennes, minimales et maximales pour Ag, Au, Pd, Pt et Rh au Mont Blanc et au Colle Gnifetti

Les concentrations de Rh et de Ag sont très comparables pour les deux glaciers pour les deux périodes étudiées. Pour Au, les concentrations mesurées dans les neiges et glaces du Colle Gnifetti sont plus légèrement plus faibles que celles observées dans les neiges et glaces du Dôme du Goûter. Par contre des différences apparaissent lorsqu'on regarde Pt et Pd. Alors qu'au Dôme du Goûter, les concentrations de Pt ne montrent pas de variations importantes depuis le milieu du 18^{ème} siècle, au Colle Gnifetti, nous observons une augmentation d'un facteur 2 des concentrations. Le cas du Pd est encore différent, puisque si pour les autres métaux (Ag et Rh par exemple) les concentrations sont très comparables, pour Pd, elles sont deux fois plus fortes dans les neiges et glaces du Colle Gnifetti.

CHAPITRE 8

UN CAS PARTICULIER : L'URANIUM

8.1. Introduction

La radio-toxicité de cet élément est très importante et peut constituer un risque environnemental très important. Le développement des armes nucléaires puis de l'énergie nucléaire a engendré une grande demande d'uranium. Il est probable que les activités minières constituent une source d'émissions atmosphériques pour l'uranium. De plus l'explosion d'armes nucléaires dans l'atmosphère pourrait être une autre source ponctuelle d'émission d'uranium dans l'atmosphère. Nous avons donc mesuré les concentrations d'uranium dans les neiges et glaces du Mont Blanc au cours des deux cent dernières années.

8.2. Uranium in Alpine snow and ice (to be submitted, in preparation)

Uranium in Alpine snow and ice

Faced with the lack of time series of uranium in environmental archives, we have analysed 87 snow and ice samples collected from the surface down to a depth of 136 m at a high altitude (4304 m) location near Mont Blanc in the French-Italian Alps ¹. There is no significant summer melting at that site.

Samples covered two centuries time period from the late eighteen century to mid 1990s. Ultraclean procedures ^{2,3} were used for the preparation of the samples for the analysis. Uranium concentration has been determined by double focusing inductively coupled plasma mass spectrometry ⁴. This technique is well suited for the analysis of uranium in environmental matrices, thanks to its excellent sensitivity and the absence of possible heavy interferences. Precision of the measurements was about 18 % as RSD.

The data show that uranium concentration remained fairly constant, without any increasing trend from the late eighteen century to the early 1940s with a mean values of $2.0 \pm 1.2 \text{ pg g}^{-1}$ ($1 \text{ pg g}^{-1} = 10^{-12} \text{ g g}^{-1}$). The metal over the aluminium ratio in the samples indicates that uranium in Mont Blanc old ice at that time originate predominantly from rock and soil dust. The figure shows that uranium concentration then significantly increased from the 1950s to the mid 1980s up to about 15 pg g^{-1} and then finally it appeared to have decreased during the most recent years down to about 2 pg g^{-1} . As illustrated in the figure, this time trend during the last five decades rather well parallels changes in uranium production ⁵ in Western Europe, i.e. the geographical areas from which most air masses affecting the Mont Blanc range, originate ^{1,6}.

Uranium mining and milling activities are known to be responsible for the emission of very small size particles in the μ -metre range into the atmosphere, ⁷ which can be easily transported far away over long distances. Fall out from Chernobyl accident (1986) was clearly seen at a depth of 54.1 m in the gross β activity continuous measurements ⁸. Interestingly the uranium concentration value ($5.1 \pm 0.9 \text{ pg g}^{-1}$) in that peculiar year (C, in figure) is not different from those of adjacent layers. Another special event was a major fall out of Saharan dust observed in the layer layers dated from 1981 (S, in figure), which resulted in a high uranium concentration of about $37.5 \pm 6.7 \text{ pg g}^{-1}$.

Alpine snow and ice play an important role for water resources in countries such as France, Italy and Switzerland. It should be stressed that

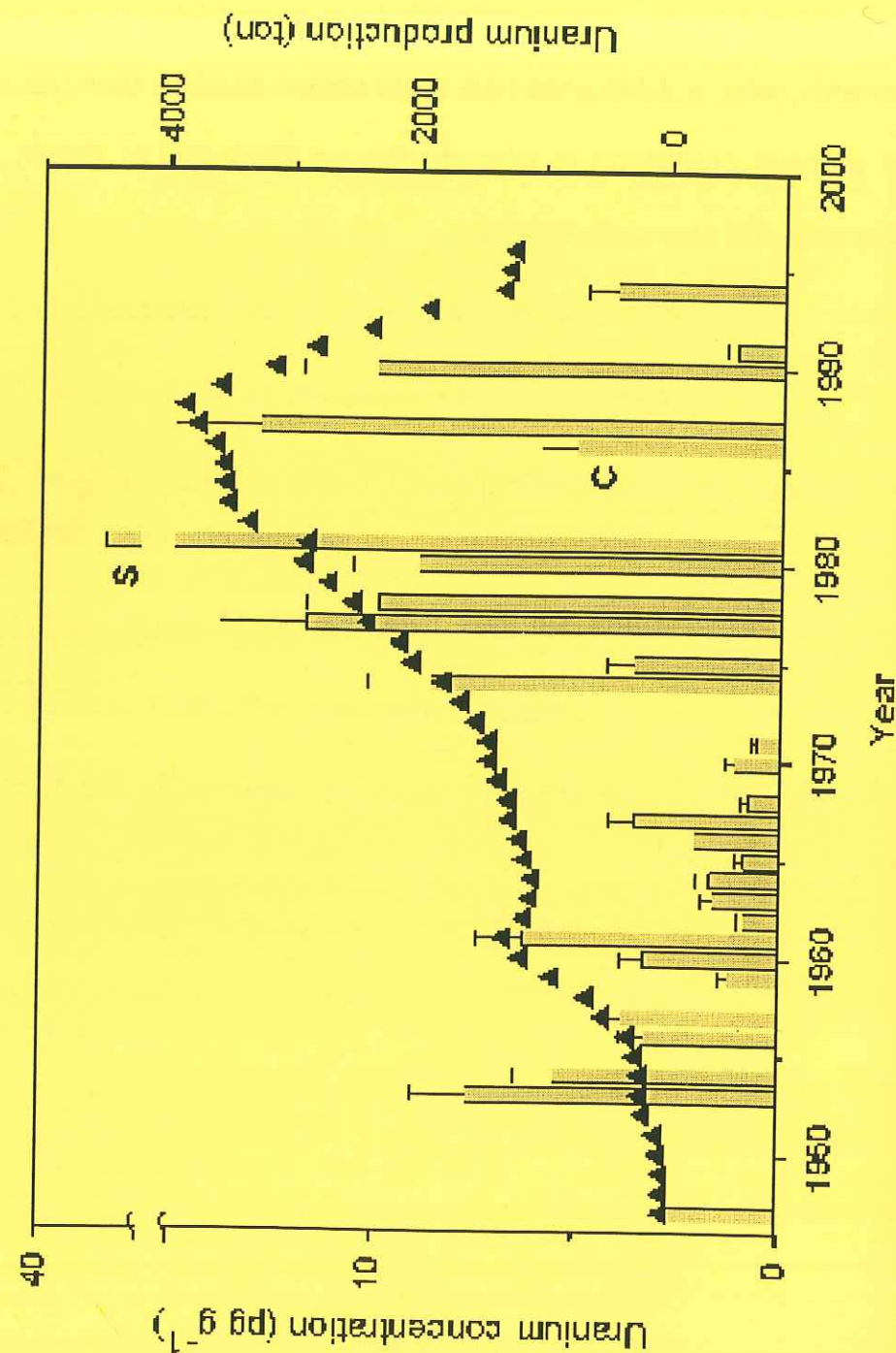
the levels of uranium measured in Mont Blanc recent snow are orders of magnitude lower than what is found for drinking water ($\times \text{ pg g}^{-1}$).

REFERENCES

1. Van de Velde, K. *et al. Earth Planet. Sci. Lett.* **164**, 521-533 (1998).
2. Candelone, J. P., Hong, S. & Boutron, C. F. *Anal. Chim. Acta* **299**, 9-16 (1994).
3. Boutron, C. F. *Fresenius J. Anal. Chem.* **337**, 482-491 (1990).
4. Barbante, C. *et al. J. Anal. At. Spectrom.* **12**, 925-931 (1997).
5. TradeTech. International Directory of Uranium Producers and Processors 141-145 (TradeTech, Colorado, 1998).
6. Maupetit, F. and Delmas, R. J. *Tellus* **46B**, 304-324, (1994).
7. COGEMA. (France, 1998), Personal communication.
8. Vincent, C., Vallon, M., Pinglot, F., Funk, M. & Reynaud, L. *J. Glaciol.* **43**, 513-521 (1997).

FIGURE CAPTION

Changes in uranium concentrations in Mont Blanc snow and ice from 1947 onwards, with ± 1 SD error bars. Also shown as black triangles is the annual figure for uranium production in Western Europe (from ref. 5) (Spain, Portugal, Western Germany and especially France)



8.3. Principaux résultats

87 échantillons de neige et glace provenant de la carotte du Dôme du Gouter et d'un puits de neige creusé en juin 1994 près du site de forage de la carotte ont été analysés en uranium.

Ces échantillons couvrent 200 ans d'accumulation de neige (de la fin du dix-huitième siècle jusqu'au milieu des années 1990).

La concentration d'uranium a été déterminée par DF-ICP-MS-MN (voir section (2.3.2.)). La précision des mesures est de 18%.

Nos données montrent que la concentration d'uranium reste à peu près constante de la fin du dix-huitième siècle jusqu'au début des années 1940 avec une valeur moyenne de 2.0 ± 1.2 pg/g. Le rapport U/Al montre que l'érosion de la croûte terrestre était alors la source prédominante pour l'uranium atmosphérique.

A partir des années 1950 jusqu'aux années 1980, les concentrations d'uranium augmentent de façon significative et atteignent 15 pg/g. Ensuite, au cours des dernières années, les concentrations baissent à nouveau jusqu'à 2 pg/g.

La figure (section 8.2) montre que les variations des concentrations d'uranium suivent bien celles de la production d'uranium en Europe de l'Ouest.

Les activités minières de l'uranium émettent des particules très fines (de l'ordre du micromètre) qui peuvent être transportées sur des distances très longues.

Les retombées de l'accident nucléaire de Tchernobyl (1986) ont été mesurées de façon claire à une profondeur de 54.1m. Mais il est intéressant de noter que la concentration de l'uranium mesurée dans cet échantillon (5.1 ± 0.9 pg/g) n'est pas différente des concentrations en uranium des couches de neige adjacentes.

Un autre événement particulier, des retombées de sable du Sahara, a été trouvé dans la neige datée de 1981. La concentration en uranium pour cet événement est très forte: 37.5 ± 6.7 pg/g.

Il est à noter cependant que les concentrations d'uranium mesurées dans les neiges et glaces du Mont Blanc sont plusieurs ordres de grandeur inférieurs aux concentrations trouvées dans l'eau potable.

8.4. Colle Gnifetti (Mont Rose)

Présentation des données

La figure 8.1 ci-dessous montre les variations de la concentration de l'uranium, du XVIIème siècle aux années 1990, mesurées dans les neiges et glaces au Colle Gnifetti.

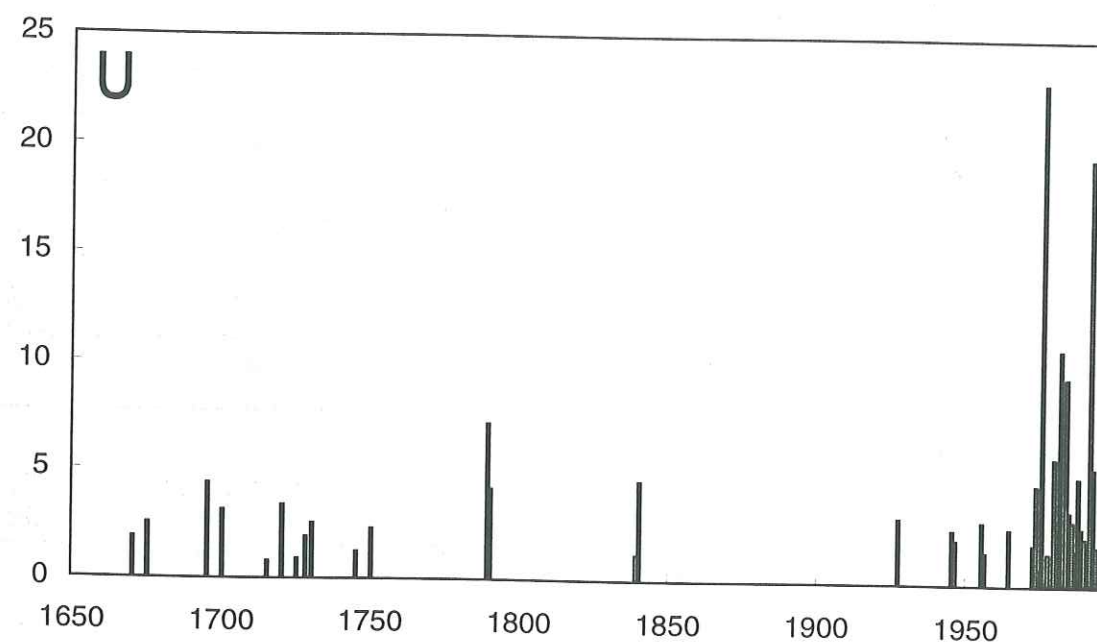


Figure 8.1 : Variations de la concentration de U dans les neiges et glaces du Colle Gnifetti

A partir de 1972 jusqu'en 1994, l'échantillonnage est fait en continue, ainsi il y a beaucoup de points de mesure pour cette période. De plus, les échantillons intègrent des périodes plus courtes, et nous voyons donc apparaître des fortes variations à court terme qui masquent la tendance générale. Afin de mieux visualiser cette partie de la courbe, nous l'avons agrandie (voir petit cadre dans la figure 8.1). Nous avons fait la moyenne des concentrations pour chaque décennie, puis pour l'ensemble des points de point avant 1960, afin de voir s'il y a une augmentation des concentrations. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

| | 1650-1960 | 1972-1979 | 1980-1989 | 1990-1994 |
|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Concentration | | | | |
| moyenne | 2,7 ppt | 5,5 ppt | 4,2 ppt | 4,8 ppt |

Tableau 8.1: Concentrations moyennes pour U pour différentes périodes au Colle Gnifetti

Il apparaît que les concentrations augmentent à partir des années 1970 d'un facteur ~1,5 -2. Pour les années soixante nous n'avons que deux valeurs, mais il y avait des problèmes de contamination sur cette section de carotte, puisque nous n'avons pas obtenu de plateau pour cette section (voir section 2.2). Ainsi nous n'avons pas inclus ces deux valeurs dans le calcul des moyennes.

Comparaison avec le Mont Blanc

Les premiers changements dans les concentrations d'uranium dans les neiges et glaces du Mont Blanc se manifestent dès la fin des années quarante. Nous ne disposons malheureusement que d'une section (soit deux échantillons) pour la période 1945-1972 au Colle Gnifetti. Il n'est donc pas possible de comparer les données pour cette période très intéressante. Par contre à partir de 1972, une comparaison est possible. Alors que les concentrations au Mont Blanc sont très au dessus de celles trouvées dans la glace ancienne, nous n'observons qu'une augmentation d'un facteur 2 au Colle Gnifetti. Le tableau ci-dessous nous donne les concentrations moyennes pour différentes périodes pour les deux glaciers.

| | 19ème siècle | | 1970-1990 | |
|---------|--------------|----------------|------------|----------------|
| | Mont Blanc | Colle Gnifetti | Mont Blanc | Colle Gnifetti |
| U | | | | |
| min-max | 0,9-3,6 | 1,2-4,6 | 0,7-15 | 0,3-23 |
| moyenne | 1,9 | 2,9 | 8,7 | 4,7 |

Tableau 8.2: Comparaison concentrations moyennes, minimales et maximales pour U au Mont Blanc et au Colle Gnifetti

Une possible source d'uranium expliquant le maximum atteint par les concentrations d'uranium vers la fin des années 1970 est l'activité minière. Or si en France nous avons effectivement une augmentation de la production d'uranium à cette période liée au passage à l'énergie nucléaire, en Italie les choses sont très différentes, puisque il n'y a pas de centrales nucléaires et qu'il n'y a donc pas une augmentation de la production d'uranium. L'uranium est d'ailleurs le seul métal pour lequel les concentrations sont plus élevées au Mont Blanc qu'au Colle Gnifetti pour les dernières décennies.

CHAPITRE 9

LE BISMUTH

9.1. Introduction

Cet élément a été analysé à l'Institut de Spectroscopie de l'Académie des sciences de Russie, Troitzk, Russie par Spectroscopie de Fluorescence Atomique Laser (LEAFS-ETA). Il n'a pas été possible d'analyser toutes les sections de la carotte puisque certaines sections n'étaient pas encore décontaminées lors du dernier voyage à Troitzk. Ainsi le profil n'est pas complet, et nous attendons de finir toutes les analyses de Bi avant de publier les résultats.

Cependant, une étude des variations saisonnières a été faite (voir section 3.3) et publiée. Nous ne discuterons donc pas des variations saisonnières dans ce chapitre mais uniquement des variations à long terme, des sources possibles pour ce métal mal connu, puis nous comparerons les mesures obtenues pour le Dôme du Goûter et le Colle Gnifetti.

9.2. Variations à long terme

La figure 9.1 montre les concentrations de Bi en fonction du temps.

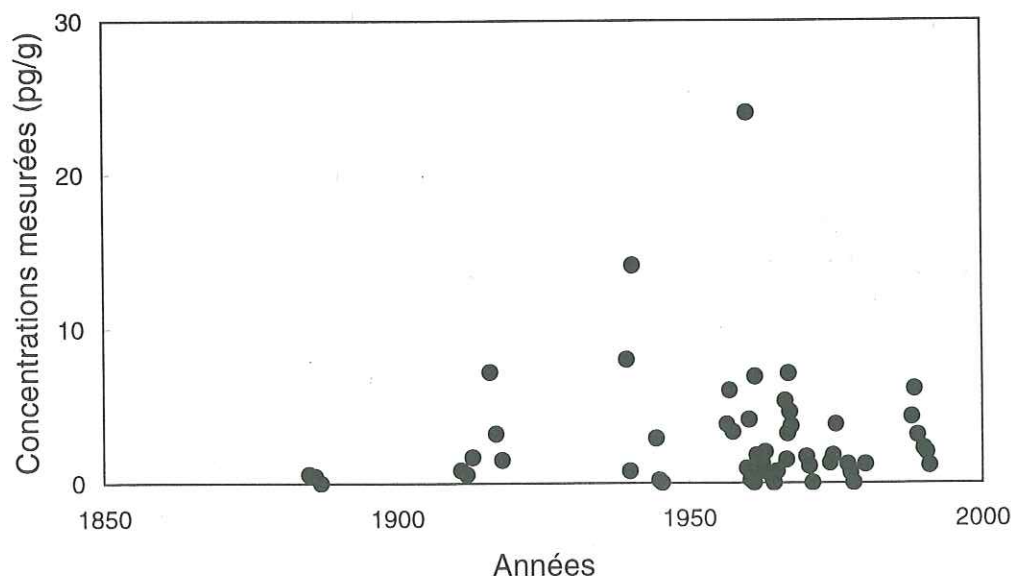


Figure 9.1 : Variations des concentrations de bismuth dans les neiges et glaces du Mont Blanc.

Il n'y a pas de tendance claire à long terme qui ressort de ce profil. Par contre, les trois points de mesure les plus anciens affichent des concentrations très basses. Le calcul des concentrations moyennes pour différentes périodes de ce profil est donné dans le tableau ci-dessous :

| | 19ème siècle | 1900-1950 | dernières décennies |
|-----------------------|--------------|-----------|---------------------|
| concentration moyenne | 0,3 | 3,4 | 2,8 |
| minimum/maximum | 0-0,6 | 0-14,1 | 0-7,1 |

Tableau 9.1 : Concentrations moyennes pour Bi pour différentes périodes au Mont Blanc

D'après ces résultats, les concentrations de bismuth augmenteraient de façon importante à la fin du 19ème ou au début du vingtième siècle, puisque nous avons un ordre de grandeur de différence entre les séries de données.

Observons maintenant le profil de Bi obtenu pour le Colle Gnifetti montrée par la Figure 9.2.

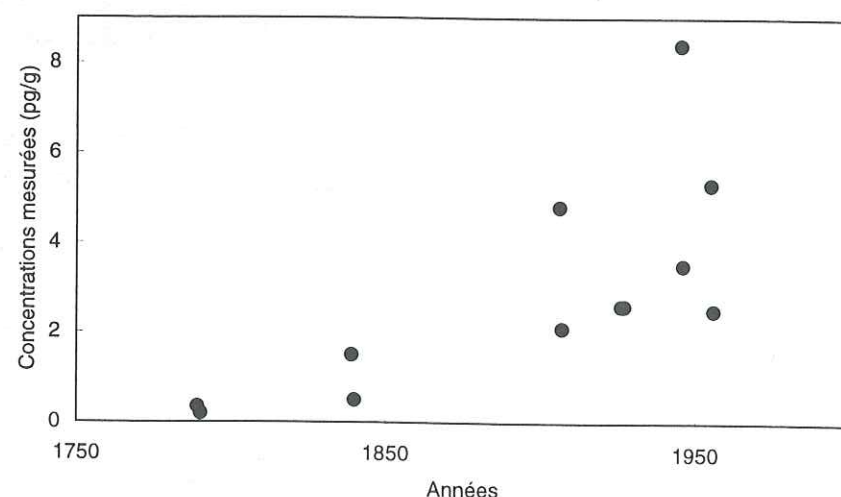


Figure 9.2 : Variations des concentrations de bismuth dans les neiges et glaces du Colle Gnifetti

Même avec très peu de points sur ce profil, nous observons une augmentation significative des concentrations dès le début du 19ème siècle. Les concentrations augmentent d'un facteur ~16.

Il est difficile de comparer les deux profils obtenus puisque le nombre de données est très différents et surtout les périodes couvertes par les échantillons sont différentes. Toutefois, une importante augmentation est constatée dans les deux cas, peu visible au Dôme du Goûter en raison de la

présence d'importantes variations à court terme et du peu d'échantillons datant du XVIIIème et XIXème siècles.

La seule période pour la quelle nous pouvons calculer une concentration moyenne est le début du XXème siècle ; nous trouvons 3,4 pg/g au Dôme du Goûter (voir tableau ?), et 4 pg/g au Colle Gnifetti, soit des valeurs similaires. En raison de la différence d'accumulation de neige, nous observons déjà des variations saisonnières importantes au Dôme du Goûter, contrairement au Colle Gnifetti.

9.3. Sources naturelles et anthropiques du bismuth

Sources naturelles

La seule contribution que nous pouvons calculer à partir de nos mesures est la contribution crustale puisque nous avons mesuré l'aluminium dans nos échantillons du Dôme du Goûter (Wedepohl, 1995). Elle représente environ 5% du bismuth total, cette valeur moyenne est assez faible, mais pour certains échantillons jusqu'à 25% du Bi vient des poussières d'érosion des roches et des sols.

On considère généralement (Hong et al, 1996b) que le volcanisme constitue la source principale pour le Bi atmosphérique. Malheureusement il nous est impossible d'évaluer la contribution volcanique dans nos échantillons. Cette contribution pourrait se révéler importante pour certaines couches de neige ou glace lorsque la masse d'air venait du S-SE, région où sont situés plusieurs volcans actifs tels que l'Etna ou le Stromboli (Lambert et al. , 1988).

Il ne nous est donc pas possible d'estimer la contribution des sources naturelles dans nos échantillons, mais l'augmentation des concentrations que nous observons ne peut probablement pas s'expliquer par un changement important dans les émissions des sources naturelles. La source crustale devient plus importante après les années 1950 à cause de la désertification du Sahel qui provoque une augmentation très importante de l'érosion. Mais la contribution de cette source est faible pour le Bi, et ne représente en moyenne que 5% au cours des dernières décennies. Nous n'avons aucune donnée concernant une augmentation de l'activité volcanique au cours de cette période, il est donc probable que l'augmentation observée est liée avec une contribution de plus en plus importante des sources anthropiques.

Sources anthropiques

Ferrari et al. (1999) ont montré que dans la neige récente du Groenland, près de 80% du Bi était issu de sources anthropiques. Les sources anthropiques possibles pour le Bi seraient l'incinération des

déchets, la fabrication d'alliages ferromanganèse, la métallurgie de l'aluminium et les fonderies et activités minières du Pb et de Ag ou encore la combustion de combustibles fossiles (Heinrichs, 1977 ; Berg et al. , 1995 ; Pakkanen et al. , 1996 ;). La figure 9.3 ci-dessous montre l'évolution de la production minière du Bi dans le monde.

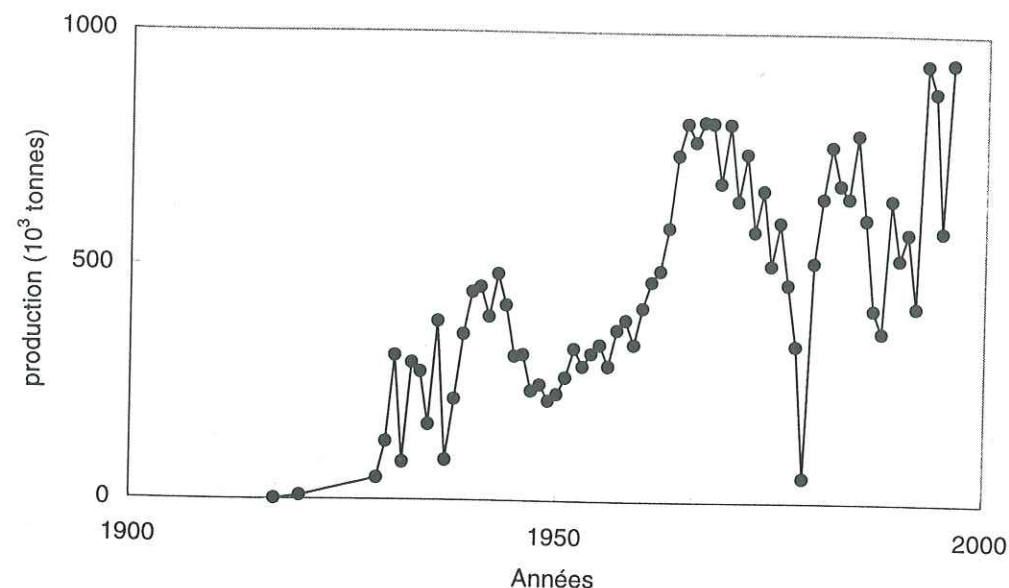


Figure 9.3 : Evolution de la production minière mondiale de Bi

L'évolution de la production minière ne reflète évidemment pas l'évolution des émissions pour ce métal, puisque la plupart des sources du Bi émettent du Bi parce qu'il est présent en tant qu'impureté. Mais elle met en évidence l'intérêt grandissant pour ce métal qui est surtout utilisé dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique. Sinon, il sert en tant que catalyseur dans la synthèse de l'acrylonitrile (produit intermédiaire dans la fabrication de nombreux plastiques), pigment pour des peintures ou encore il entre dans la composition des céramiques.

Une autre source atmosphérique non négligeable est la métallurgie de l'argent, du plomb mais aussi du zinc et de l'étain. En effet, Bi est souvent associé à ces différents minerais, et est donc émis lors de la fabrication de ces métaux, d'ailleurs de nos jours la production de Bi est un sous produit de la production d'étain, de cuivre, d'argent ou du plomb (Canadian Bismuth Producers, WWW).

Après avoir passé en revue ces différentes sources, il apparaît en effet que la contribution anthropique est certainement devenue très importante actuellement. De plus la présence de Bi en tant qu'impureté dans de nombreux minerais indique que les émissions de Bi dans les fonderies pouvaient déjà constituer une source importante dans le passé.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES D'AVENIR

Lorsque nous avons commencé ce travail, il n'y avait dans la littérature scientifique que très peu d'informations sur les métaux lourds dans les archives glaciaires des régions non polaires. Ceci était lié pour une large part au fait que les équipes de recherche travaillant sur les métaux dans les neiges et glaces avaient consacré l'essentiel de leurs efforts à l'étude des carottes prélevées dans le cadre de programmes internationaux au Groenland et en Antarctique. Bien qu'il soit très loin d'avoir épuisé le sujet, notre travail montre la richesse des informations contenues dans les neiges et glaces de haute altitude des Alpes et encourage ainsi à la poursuite de ce type de recherche. Nous ne résumerons pas ici les principaux résultats obtenus sous la forme d'une conclusion traditionnelle. Ceci est en effet déjà réalisé dans les résumés des différents articles qui composent le cœur de cette thèse. Nous allons plutôt examiner quelques perspectives d'avenir.

Une réflexion encore préliminaire nous emmène à proposer un certain nombre de lignes directrices pour les années qui viennent :

A) Quels nouveaux échantillons ?

1. Bien que la carotte étudiée dans notre travail ait déjà permis d'obtenir beaucoup de résultats intéressants, il est clair qu'elle n'a pas été réalisée dans un site optimal. Nous avons vu en effet que l'accumulation en surface était extrêmement élevée et qu'on observait un fort amincissement des couches dans les parties basses. Si ce site était certainement intéressant pour l'étude des variations saisonnières au cours des dernières décennies, il était par contre mal choisi pour l'obtention de séries temporelles longues. Nous proposons donc de réaliser de nouveaux carottages dans cette zone Dôme du Goûter - Col du Dôme, avec un meilleur choix de site de façon à avoir une accumulation de surface plus faible. Par ailleurs, il serait sans doute souhaitable de voir si d'autres zones de la partie sommitale du Mont Blanc ne pourraient pas fournir des sites de carottage intéressants, même si ceci est loin d'être simple comme l'a montré une étude préliminaire au Col de la Brenva (Ronseaux et Delmas, 1988).
2. En dehors des zones sommitales du Mont Blanc, nous avons vu que d'autres sites froids de haute altitude sont envisageables dans les Alpes. Parmi ces autres sites, le Colle Gnifetti (Massif du Mont Rose, à la frontière Italo-Suisse) est particulièrement intéressant car il semble offrir la possibilité de séries temporelles remontant bien au delà de la Révolution Industrielle, peut-être même jusqu'à l'Antiquité Gréco-Romaine. Il y a près de 15 ans, 4 carottes atteignant le socle avaient été réalisées en ce site par des équipes Allemandes et Suisses. Un certain nombre de problèmes qu'il ne nous appartient pas de commenter ici font que 15 ans après les carottages, aucune donnée sur les métaux lourds n'a été publiée à notre connaissance. Ceci est très regrettable. Dans le présent travail, nous n'avons pu accéder qu'à un nombre très limité de sections de l'une de ces 4 carottes. Devant l'imbroglio actuel, nous pensons qu'il serait souhaitable de réaliser une nouvelle carotte jusqu'au

socle, par exemple en collaboration avec des équipes italiennes. Une telle carotte nous permettrait par exemple d'évaluer les retombées liées à la production de métaux (notamment Ag et Pb) pendant la période Gréco-Romaine dans un site plus proche des districts miniers de l'Antiquité que le Groenland central. Elle permettrait aussi d'obtenir d'excellentes séries temporelles du Moyen Age jusqu'à nos jours.

3. Il nous semble particulièrement motivant pour l'avenir de mettre l'accent sur des glaciers froids non polaires en dehors de l'Europe. Parmi les sites qui méritent de retenir notre attention figure tout particulièrement le Sajama ($18^{\circ}1\text{ S} - 68^{\circ}9\text{ W}$) en Bolivie. C'est un sommet de haute altitude (6542 m) recouvert par une calotte glaciaire froide (Thompson et al., 1998). Deux carottes de 140 m de long y ont été réalisées en Juin - Juillet 1997 par l'équipe de L. Thompson de l'Université de l'Ohio avec le soutien logistique de l'ex ORSTOM et de la NOAA. Cette carotte est particulièrement intéressante car elle couvre les 25 000 dernières années (Thompson et al., 1998). Notre équipe a l'exclusivité de l'analyse des métaux lourds sur ces carottes, dont nous avons déjà reçu 13 sections. Les résultats préliminaires déjà obtenus sur 5 sections dans le cadre du stage de DEA de Thomas Cloteau sont particulièrement prometteurs, ce qui renforce notre motivation pour une étude exhaustive des métaux lourds dans ces carottes du Sajama. Parmi les objectifs les plus stimulants figure l'étude de la glace datant de l'époque des Incas et des Conquistadores. Nous pensons en effet que leurs activités d'extraction et de traitement de minerai ont certainement conduit à de fortes émissions de métaux dans l'atmosphère de ces régions, notamment pour Hg (Nriagu, 1994 et 1999). Le Sajama contient probablement des archives de ces émissions ouvrant ainsi la voie à une approche quantitative d'un grand intérêt pour une communauté très large comprenant les archéologues et les historiens.

Parmi les autres sites susceptibles de retenir notre attention figure le Tibet. C'est ainsi qu'en 1992, l'équipe de L. Thompson a réalisé une carotte de 309 m jusqu'au socle sur la calotte glaciaire de Guliya ($35^{\circ}17\text{ N} - 80^{\circ}29\text{ E}$) sur le plateau Tibétain à une altitude de 6200 m (Thompson et al., 1997). Elle couvre une période de temps extrêmement longue (peut-être près de 500 000 ans). L'étude des métaux lourds de cette carotte pourrait tout d'abord permettre de s'intéresser à la métallurgie des dynasties Chinoises, en particulier les dynasties Sung (960 à 1279 avant J.C.) pendant lesquelles la production de Cu a atteint des valeurs très élevées (13 000 tonnes / an en 1080 avant J.C., Hong et al., 1996). Par ailleurs elle pourrait permettre d'étudier les variations de l'importance relative des différentes sources naturelles de métaux lourds pendant les derniers cycles climatiques, notamment en ce qui concerne la source crustale.

4. Nous venons de parler de sites « froids », seuls aptes à contenir des archives non perturbées. Il ne faut cependant pas oublier qu'il serait également très intéressant de travailler sur la glace des glaciers tempérés en dehors des zones froides de haute altitude. Ces glaciers jouent en effet

un rôle important dans les ressources en eau dans de nombreuses régions en Europe, notamment en France, et sur d'autres continents. On sait actuellement très peu de choses sur les quantités de métaux stockés dans ces grandes masses de glace et sur leurs processus de relargage au cours de l'année par les émissaires.

5. Pour terminer, il faut mentionner bien sûr le manteau neigeux saisonnier. L'étude des métaux lourds dans la neige qui s'accumule dans les Alpes Françaises constitue le sujet de thèse d'Audrey Veyseyre dans notre équipe, ceci dans le cadre du programme « charges critiques » du Ministère de l'Environnement et de l'ADEME. Une étude parallèle est menée par nos collègues Italiens du département des Sciences de l'Environnement de l'Université de Venise dans les Dolomites.

B) Quels métaux ?

Au cours de ce travail, nous avons déjà travaillé sur un grand nombre de métaux, grâce notamment aux nouvelles possibilités ouvertes par l'ICP-MS à haute résolution. Dans les années qui viennent nous pensons qu'il serait souhaitable de s'intéresser par exemple aussi à :

1 le mercure et le méthyle mercure

Notre équipe vient de s'engager dans cette direction en mettant sur pied l'outil analytique nécessaire pour la mesure de Hg aux niveaux de concentrations attendues. C'est ainsi que nous avons acquis, grâce au BQR de l'Université Joseph Fourier, un analyseur de mercure modèle GARDIS 1A dont le principe repose sur la double amalgamation du mercure sur l'or suivie d'une détection par Spectrométrie d'Absorption Atomique à vapeur froide. Par ailleurs, nous avons construit une nouvelle enceinte à flux laminaire équipée de filtres à charbon actif pour garantir un environnement analytique suffisamment propre pour le mercure. Le méthyle mercure devrait quant à lui être analysé dans le cadre de notre collaboration avec le Département de Chimie de l'Université d'Anvers.

2 Les isotopes du strontium et de l'uranium

Nos collègues du Département de Physique Appliquée à l'Université Curtin de Perth sont en train d'effectuer le développement analytique nécessaire pour la mesure de ces isotopes sur de très petits volumes d'échantillon par Spectrométrie de Masse à Ionisation Thermique. La détermination des isotopes du strontium devrait fournir des renseignements particulièrement intéressants sur les apports crustaux. Les isotopes de l'uranium, quant à eux, devraient permettre d'affiner considérablement l'interprétation des profils temporels d'uranium du type de celui obtenu dans le présent travail.

3 Un certain nombre de métaux non mesurés dans le présent travail comme le nickel, le vanadium, l'arsenic et le sélénium

La mise au point de la mesure de ces métaux est actuellement réalisée par nos collègues du Département des Sciences de l'Environnement de

l'Université de Venise. Certains de ces métaux pourraient être de bons traceurs de sources (comme par exemple le vanadium pour la combustion du pétrole et de ses dérivés). Par ailleurs les cycles atmosphériques de certains d'entre eux sont caractérisés par l'importance de la phase gazeuse (As et Se par exemple).

- 4 Un point très important pour l'avenir sera de déterminer sous quelle forme chimique ces différents métaux sont présents dans la neige et la glace. Ceci aura par exemple une grande importance pour les problèmes de qualité des ressources en eau issues de ces neiges et glaces. Par ailleurs, il conviendra de s'intéresser à la répartition de ces métaux entre les phases solubles et insolubles et au spectre de taille pour la partie insoluble. Ce dernier point est particulièrement important pour aborder le volet modélisation qui se met actuellement en place en collaboration avec nos collègues du Laboratoire des Ecoulements Géophysiques et Industriels et du Laboratoire d'Etude de Transfert en Hydrologie et Environnement de Grenoble (Université Joseph Fourier / INP Grenoble).

REFERENCES

REFERENCES

- Alcamo J., Bartnicki J., Olendrzynski K. and Pacyna J. (1992) Computing heavy metals in Europe's atmosphere-I model development and testing. *Atmospheric Environment*. 26A, 3355-3369.
- Atteia O. (1994) Major and trace elements in precipitation on Western Switzerland. *Atmospheric Environment*, 28, 3617-3624.
- Andrea M.O., Asami T., Bertine K.K., Buat-ménard P.E., Duce R.A., Filip Z., Förstner U., Goldberg E.D., Heinrichs H., Jernelöv A.B., Pacyna J.M., Thornton I., Tobschall H.J. and Zoller W.H. (1984) Changing biogeochemical cycles In : J.O. Nriagu (ed.) *Changing metal cycles and human health*. Springer Verlag, Berlin, pp. 359-373.
- Apatin V.M., Arkhangel'skii B.V., Bolsho M.A., Ermolov V.V., Koloshnikov V.G., Kompanetz O.N., Kuznetsov N.I., Mikhailov E.L. and Shishkovskii V.S. (1989) Automated laser excited atomic fluorescence spectrometer for determination of trace concentrations of elements. *Spectrochim. Acta* 44B, 253-262.
- Barbante, C., Cozzi, G., Capodaglio, G., Van de Velde, K., Ferrari, C., Veyseyre, A., Boutron, C.F., Scarponi, G., Cescon, P. (1999a) Rh, Pd and Pt determination in polar and alpine snow and ice by double focusing ICO-MS with microconcentric nebulisation. *Anal. Chim. Acta*, In press.
- Barbante, C., Cozzi, G., Van de Velde, K., Ferrari, C., Boutron, C. and Cescon, P. (1999b) Trace element determination in Alpine snow and ice by Double Focusing Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Microconcentric Nebulization. *J. Anal. Atom. Spectros.* In press.
- Base C.F. and Maclaughling S.B. (1984) Trace elements in tree rings: evidence of recent and historical pollution. *Science*, 224, 494-497.

Batifol F, Boutron C., de Angelis M. (1989) Changes in copper, zinc and cadmium concentrations in Antarctic ice during the past 40,000 year, *Nature*, 337, 544-546.

Berg T. (1993) Atmospheric trace element deposition in Norway studied by ICP-MS Dr. Scient. Thesis, University of Trondheim, AVH, Department of chemistry, N-7055 Dragvoll, Norway.

Berg T., Royset O., Steinnes E. and Vadset M. (1995) Atmospheric trace element deposition: principal component analysis of ICP-MS data from moss samples. *Environment Pollution*, 88, 67-77.

Bergvist B., Folkeson L., and Berggren D. (1989) Fluxes of Cu, Zn, Pb, Cd, Cr and Ni in temperate forest ecosystems. A literature review. *Water Air and Soil Pollut.* 47, 217-286.

Bolshov M.A., Boutron C.F. and Zybin A.V. (1989) Determination of lead in Antarctic ice at the picogram per gram level by laser atomic fluorescence spectrometry, *Analytical Chemistry*, 61, 1758-1762.

Bolshov M.A., Rudnev S.N., Candelone J.P., Boutron C.F. and Hong S. (1994) Ultratrace determination of Bi in Greenland snow by laser excited atomic fluorescence spectrometry, *Spectrochimica Acta*, 49B, 1445-1452.

Bolshov M.A., Rudnev S.N., Rudneva A.A., Boutron C. and Hong S. (1997) Determination of heavy metals in polar snow and ice by laser excited atomic fluorescence spectrometry with electrothermal atomization in a graphite cup, *Spectrochimica Acta*, 52B, 1535-1544.

Boutron C.C. and Patterson C.C. (1986) Lead concentration changes in Antarctic ice during the Wisconsin/Holocene transition, *Nature*, 323, 222-225.

Boutron C.F. and Patterson C.C. (1987) Relative levels of natural and anthropogenic lead in recent Antarctic snow, *Journal of Geophysical Research*, 92, 8454-8464.

Boutron C.F., Patterson C.C., Petrov V.N. and Barkov N.I. (1987) Preliminary data on changes of lead concentrations in Antarctic ice from 155,000 to 26,000 years BP, *Atmospheric Environment*, 21, 1197-1202.

Boutron C.F. (1990), A clean laboratory for ultralow concentration heavy metals analysis, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 337, 482-491.

Boutron C.F., Bolshov M.A., Koloshnikov V.G. Patterson C.C. and Barkov N.I. (1990) Direct determination of lead in Vostok Antarctic ancient ice by laser excited atomic fluorescence spectrometry, *Atmospheric Environment*, 24A, 1797-1800.

Boutron C.F., Görlach U., Candelone J.P., Bolshov M.A. and Delmas R.J. (1991), Decrease in anthropogenic lead, cadmium and zinc in Greenland snows since the late 1960s, *Nature* 353, 153-156.

Boutron C.F., Candelone J.P. and Görlach U. (1992) Ultra-trace analysis of heavy metals in ice and snow from the Antarctic and Greenland. *Analisis Mag.*, 20, M-24-M27.

Boutron C., Rudnev S., Bolshov M., Koloshnikov V., Patterson C. and Barkov N. (1993) Changes in cadmium concentrations in Antarctic ice and snow during the past 155000 years, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 117, 431-441.

Boutron C.F. (1995) Historical reconstruction of the earth's past atmospheric environment from Greenland and Antarctic snow and ice cores, *Environ. Rev.* 3, 1-28.

Boyle E.A., Sherrell R.M. and Bacon M.P. (1994), Lead variability in the western North Atlantic Ocean and central Greenland ice : Implications for the search for decadal trends in anthropogenic emissions, *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 3227-3238.

Burkart W. (1991) In *Metals and their Compounds in the Environment*, E. Merian (eds.) VCH, Weinheim, Germany, pp.1275-1287.

Candelone J.P., Hong S. and Boutron C.F. (1994), An improved method for decontaminating polar snow and ice cores for heavy metals analysis, *Anal. Chim. Acta* 229, 9-16.

Candelone J.P., Hong S., Pellone C. and Boutron C.F. (1995), Post Industrial Revolution changes in large-scale atmospheric pollution of the northern hemisphere by metals as documented in Greenland snow and ice, *J. Geophys. Res.* 100, 16,605-16,616.

Chisholm W., Rosman K.J.R., Boutron C.F., Candelone J.P. and Hong S. (1995) Determination of lead isotopic ratios in Greenland and Antarctic snow and ice at picogram per gram concentrations, *Analytica Chimica Acta*, 311, 141-151.

Chow T.J. and Johnstone M.S. (1965) Lead isotopes in gasoline and aerosols of Los Angeles basin, California, *Science*, 147, 502-503.

Chow T.J. and Earl J.L. (1970) Lead aerosols in the atmosphere: increasing concentrations, *Science*, 169, 577-580.

Chow T.J. and Earl J.L. (1972) Lead isotopes in North American coals. *Science* 176, 510-511.

Chow T.J., Snyder C.B., and Earl J.L. (1975) Isotope ratios of lead as pollutant source indicators, *United Nations FAO and International Atomic Energy Association Symposium*, Vienna, Austria. (IAEA-SM-191/4) Proceedings, pp. 95-108.

Coles D.G., Ragaini R.C., Ondov, J.M., Fisher G.L., Silberman D. and Prentice B. (1979) Chemical studies of stack fly ash from a coal fired power plant. *Environ. Sci. Technol.* 13, 455-459.

Davidson C.I. and Osborn J.F. (1986) Applications of inductively coupled plasma mass spectrometry. Chapman and Hall, New York, 255 pp.

Davis G.K. (1991) In *Metals and their Compounds in the Environment*, E. Merian (eds.) VCH, Weinheim, Germany, pp.1089-1101.

Dillon P.J., Scholer P.J., Evans H.E. (1986) ^{210}Pb fluxes in acidified lakes. In: *Sediments and water interactions* P.G. Sly (ed.) Springer Verlag, New York, pp. 491-499.

Eisenreich S.J., Metzger N.A., Urban N.R., Robbins J.A. (1986) Response of atmospheric lead to decreased use of lead in gasoline. *Environ. Sci. Technol.*, 20, 171-174.

Espi E., Boutron C.F., Hong S., Pourchet M., Ferrari C., Shotyk W. and Charlet L. (1997) Changing concentration of Cu, Zn, Cd, and Pb in a high altitude peatbog from Bolivia during the past three centuries, *Water Air and Soil Pollution*, 100, 289-296.

Ewers U. and Schlipkötter H.W. (1991) In *Metals and their Compounds in the Environment*, E. Merian (eds.) VCH, Weinheim, Germany, pp.971-1014.

Fassett J.D. and Paulsen P.J. (1989) Isotope dilution mass spectrometry for accurate elemental analysis. *Anal. Chem.* 61, 643A-649A.

Fernandez M.A., Martinez L., Segarra M., Garcia J.C. and Espiell F. (1992), Behavior of heavy metals in the combustion gases of urban waste incinerators, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 1040-1047.

Ferrand J.L. (1996) Etude isotopique du cycle géochimique du plomb anthropique et naturel en milieu marin et côtier, Thèse de l'Université de Droit d'Economie et de Sciences d'Aix-Marseille III, Marseille, France.

Ferrari C.P., Van de Velde K., Hong S. and Hong C.F., Biogenic, rock and soil dust, volcanic, and anthropogenic bismuth in Central Greenland recent snow and ancient ice. submitted to *Atmospheric Environ.*

Friberg L., Elinder C.G., Kjellström T. and Nordberg G.F. (1985, 1986) eds. *Cadmium and Health : A Toxicological and Epidemiological Appraisal*, vols. 1 and 2, CRC Press, Boca Raton, Fla.

Fowler B.A. and Goering P.L. (1991) In *Metals and their Compounds in the Environment*, E. Merian (eds.) VCH, Weinheim, Germany, pp.743-751.

Funk M. (1994) Possible alpine ice-core drilling sites, an overview. In greenhouse gases, isotopes and trace elements in glaciers as climate evidence of the holocene. Report of the ESF/EPC Workshop, Zurich 27-28 october 1992 (eds. Haeberli, W. and Stauffer, B.) 40-44 (Zurich 1994).

Gagliardini O. (1995) Contribution à la simulation de l'écoulement du Dôme du Goûter (Massif du Mont Blanc) Grenoble, Université Joseph Fourier, Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement, (Mémoire de DEA)

Galloway J.N., Thornton J.D., Norton S.A., Volchoc H.L. and McLean R.A.N. (1982) Trace metals in atmospheric deposition : A review and assesment. *Atmospheric Environ.* 16, 1677-1700.

Gauglhofer (1991) In *Metals and their Compounds in the Environment*, E. Merian (eds.) VCH, Weinheim, Germany, pp.1089-1101.

Georgii H.W., Perseke C., and Rohbock E. (1984) Deposition of acid components and heavy metals in the Federal Republic of Germany for the period 1979-1989. *Atmospheric Environ.* 18, 581-589.

Gore A.P.J. (1983) (editor) *Ecosystems of the world*, 4A, B. Mires: Swamp, Bog, Fen and Moor. Elsevier, Amsterdam, 919 pp. (2 volumes).

Görlach U. and Boutron C.F. (1990), Preconcentration of lead, cadmium, copper and zinc in water at the pg/g level by non-boiling evaporation, *Anal. Chim. Acta* 236, 391-398.

Görlach U. and Boutron C. (1992) Variations in heavy concentrations in Antarctic snows from 1940 to 1980, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 14, 205-222.

Heck; R.M. and Farrauto; R.J. (1995) *Catalytic Air Pollution Control-Commercial Technology*, Van Nostrand Reinhold, New York.

Heinrichs H. (1977) Emissions of 22 elements from brown coal combustion, *Naturwissenschaften*, 64, 479-481.

Heisterkamp M. and Adams F.C. (1998) Speciation analysis of organo lead compounds in archives of atmospheric pollution In *From Urban Pollution to Extra Solar Planets*, vol.3, ERCA, ed. C.F. Boutron, EDP Sciences, Les Ulis, France, pp.227-254.

Herpin U., Berlekamp J., Markert B., Wolterbeek B., Grodzinska K., Siewers U., Lieth H. and Weckert V. (1996) The distribution of heavy metals in a transect of the three states, the Netherlands, Germany and Poland, determined with the aid of moss monitoring, *The Science of the Total Environment*, 187, 185-198.

Hong S., Candelone J.P., Patterson C.C. and Boutron C.F., (1994) Greenland ice evidence of hemispheric lead pollution two millennia ago by Greek and Roman civilizations, *Science* 265, 1841-1843.

Hong S., Candelone J.P., Patterson C.C. and Boutron C.F., (1996a) History of ancient copper smelting pollution during Roman and medieval times recorded in Greenland ice, *Science* 272, 246-249.

Hong S., Candelone J.P. and Boutron C.F. (1996b) Deposition of atmospheric heavy metals to the Greenland ice sheet from the 1783-1784

volcanic eruption of Laki, Iceland. *Earth and Planetary Science Letters*, 144, 605-610.

Hong S., Candelone J.P. and Boutron C.F. (1996c) Changes in zinc and cadmium concentrations in Greenland ice during the past 7760 years, *Atmospheric Environment*, 31, 2235-2242.

Immerhauser-Potthast I. (1994) Geochemie von rezenten, massigen scleractinen Korallen und Umweltgeologische Untersuchungen im Riffökosystem der Insel Mauritius (Indischer Ocean°) PhD. Thesis, Geological Institute, University of Berne, 141pp.

Institut de l'argent (World Wide Web : www.silverinstitute.org)

Institut du bismuth (World Wide Web : www.bismuth.be)

Jimi S., Rosman K.J.R., Hong S., Candelone J.P., and Boutron C.F., Determination by TIMS of picogram quantities of Ba, Pb, Bi and Pb isotopes in Greenland firn, to seek evidence of the Laki eruption (in preparation), 1999.

Johnson Matthey (1987-1998) Johnson Matthey, London, various issues.

Koide M., Michel R. and Goldberg E.D., Herron M.M. and Langway Jr. C.C. (1982) Characterization of radioactive fallout from pre- and post-moratorium tests to polar ice caps, *Nature*, 296, 544-547.

Lobinski R., Boutron C.F., Candelone J.P., Hong S., Szpunar-Lobinska J. and Adams F.C. (1993) Speciation analysis of organolead compounds at the femtogram-per-gram level by capillary gas chromatography/atomic emission spectrometry, *Anal. Chem.* 65, 2510-2515.

Lobinski R., Boutron C.F., Candelone J.P., Hong S., Szpunar-Lobinska J. and Adams F.C. (1994a) Northern hemispheric organic lead emissions in fresh Greenland snow, *Environ. Sci. Technol.* 28, 1459-1466.

Lobinski R., Boutron C.F., Candelone J.P., Hong S., Szpunar-Lobinska J. and Adams F.C. (1994b) Present century snow core record of organolead pollution in Greenland, *Environ. Sci. Technol.* 28, 1467-1471.

Markert B. and Weckert V. (1993) Time and site integrated long-term biomonitoring of chemical elements by means of mosses, *Toxicol. Environ. Chem.*, 40, 43-56.

Markert B., Herpin U., Siewers U., Berlekamp J. and Lieth H. (1996) The German heavy metal survey by means of mosses, *The Science of the Total Environment*, 182, 159-168.

Maupetit F. and R.J. Delmas (1994) Snow chemistry of high altitude glaciers in the French Alps, *Tellus*, 46B, 304-324.

Moens L. and Jakubowski N. (1998) Double-focusing mass spectrometers in ICP-MS, *Anal. Chem.*, 251A-256A.

Monna F., Clauer N., Toulkeridis T. and Lancelot JR. (1999) Influence of anthropogenic activity on the Pb isotope signature of Thau lake sediments (southern France): origins and temporal evolution submitted to *Applied Geochemistry*

Milford J.B. and Davidson C.I. (1985) The size of the particulate trace elements in the atmosphere-a review. *J. Air Poll. Contr. Assoc.* 35, 1249-1260.

Murozumi M., Chow T.J. and Patterson C.C. (1969), Chemical concentrations of pollutant aerosols, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata, *Geochim. Cosmochim. Acta* 33, 1247-1294.

- Ng A. and Patterson C.C. (1981) Natural concentrations of lead in ancient Arctic and Antarctic ice, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 2109-2121.
- Nomiyama K. (1986) The chronic toxicity of cadmium : influence of environment and other variables, In : *Handbook of Experimental Pharmacology*, Vol. 80, E.C. Foulkes, ed. pp. 101-133, Springer, Berlin.
- Norton S.A. and Kahl J.S. (1986) Atmospheric deposition of lead in lake sediments and peat. In : *Pathways, cycling and transformation of lead in the environment* (P.M. Stokes, ed.) Royal Society of Canada, Commission on lead in the Environment, pp. 97-132.
- Norton S.A. and Kahl J.S. (1987) A comparison of lake sediments and ombrotrophic peat deposits as long-term monitors of atmospheric pollution. In: *New approaches to monitoring aquatic ecosystems* (T.P. Boyle, ed.) American Society of testing and materials, ASTM STP 940, Philadelphia, pp. 40-57.
- Norton S.A., Dillon P.J., Evans R.D., Mierle G. and Kahl J.S. (1990) The history of atmospheric deposition of Cd, Hg, and Pb in North America: evidence from lake and peat bog sediments. In: *Sources, Deposition, and Canopy Interactions, Acidic precipitation*, vol.3 (S.E. Lindberg, A.L. Page and S.A. Norton, eds.) Springer Verlag, Berlin, pp.73-102.
- Nriagu J.O. (1979) Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. *Nature* 279, 409-411.
- Nriagu J.O. (1983) The rise and fall of leaded gasoline, *Sci. Total. Environ.* 92, 13-28, 1990.
- Nriagu J.O. and Pacyna J.M. (1988) Quantitative assesment of worlwide contamination of air, water and soils by trace elements. *Nature* 333, 134-139.

- Nriagu J.O. (1989) A global assesment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* 338, 47-49.
- Nriagu J.O. (1990) Heavy metal pollution poisoning the biosphere? *Environment* 32, 7-11; 28-33.
- Nriagu J.O. (1996) . A history of global metal pollution, *Science* 272, 223-224
- Ohnesorge F.K. and Wilhelm M. (1991) In *Metals and their Compounds in the Environment*, E. Merian (eds.) VCH, Weinheim, Germany, pp.1309-1342.
- Pacyna J.M. (1984) Estimation of atmospheric emissions of trace elements from anthropogenic sources in Europe. *Atmospheric Environ.* 18, 41-50.
- Pacyna J.M. (1986) Emission factors of atmospheric elements, In *Toxic metals in the atmosphere*, J.O. Nriagu and C.I. Davidson (editors) John Wiley and Sons, Inc. Pp.1-33.
- Pacyna J.M. (1988) Long range transport of heavy metals - modelling and measurements. In : *han van Dop (edt.) Air pollution modellind and it's application*. Plenum Publ., New York, pp. 367-380.
- Pakkanen T.A., Hillamo R.E., Keronen P., Maenhaut W., Ducastel G. and Pacyna J.M. (1996) Sources and physico-chemical characteristics of the atmospheric aerosol in Southern Norway, *Atmospheric Environment*, 30, 1391-1405.
- Patterson C.C. (1965) Contaminated and natural lead environments of man. *Arch. Env. Health*, 11, 344-360.
- Patterson C.C. and Settle D.M. (1976) The reduction of orders of magnitude errors in lead analysis of biological materials and natural waters by

evaluating and controlling the extent and sources of industrial lead contamination introduced during sample collection and analysis, NBS Spec. Publ. (U.S.), 422, 321-351.

Patterson C.C. (1980) An alternative perspective - Lead pollution in the human environment : origin, extent and significance, in *Lead in the Human Environment* Natl. Acad. Of Sci., Washington, D.C., pp. 265-349.

Patterson C.C. (1987) Global pollution measured by lead in mid-ocean sediments, *Nature*, 326, 244-245.

Paulsen P.J. , Beary E.S. , Bushee D.S. and Moody J.R. (1988) Inductively coupled plasma mass spectrometric analysis of ultrapure acids. *Anal. Chem.* 60, 971-975.

Petering H.G. and McClain C.J. (1991) In *Metals and their Compounds in the Environment*, E. Merian (eds.) VCH, Weinheim, Germany, pp. 1192-1201.

Puxbaum H. (1991) Metal compounds in the atmosphere. In : E. Merain (ed.) : *Metals and their Compounds in the Environment*. Occurrence, analysis and biological relevance. VCH, Weinheim, Germany, 1438 pp.

Renner H. and Schmuckler G. (1991) In *Metals and their Compounds in the Environment*, E. Merian (eds.) VCH, Weinheim, Germany, pp.1135-1152.

Rosman K.J.R., Chisholm W., Boutron C.F., Candelone J.P. and Görlach U. (1993), Isotopic evidence for the source of lead in Greenland snows since the late 1960s, *Nature* 362, 333-334.

Rosman K.J.R., Chisholm W., Hong S., Candelone J.P. and Boutron C.F. (1997) Lead from cartagian and roman spanish mines isotopically identified in Greenland ice dated from 600 B.C. to 300 A.D., *Environ. Sci. Technol.* 31, 3413-3416.

Rosman K.J.R., Chisholm W., Jimi S., Candelone J.P., Boutron C.F., Teisseidre P.-L. and Adams F.C. (1998) Lead concentrations and isotopic signatures in vintages of french wine between 1950 and 1991, *Environmental Research*, 78A, 161-167.

Rosman K.J.R., Vinh Ly C., Van de Velde K., Boutron C.F., A Two Century Record of Lead Isotopes in High Altitude Alpine Snow, submitted to *Earth Planet. Sci. Lett.*

Rosner G. and Merget R. (1990) Allergic potential of platinum compounds, In *Immunotoxicity of Metals and Immunotoxicology*, eds. Dayan, A.D. et al., Plenum Press, New York, pp.93-102.

Savory J. and Wills M.R. (1991) In *Metals and their Compounds in the Environment*, E. Merian (eds.) VCH, Weinheim, Germany, pp.715-741.

Scheinberg H. (1991) In *Metals and their Compounds in the Environment*, E. Merian (eds.) VCH, Weinheim, Germany, pp.892-908.

Schiele R. (1991) In *Metals and their Compounds in the Environment*, E. Merian (eds.) VCH, Weinheim, Germany, pp.1035-1044.

Schrauzer G.N. (1991) In *Metals and their Compounds in the Environment*, E. Merian (eds.) VCH, Weinheim, Germany, pp.879-892.

Schroeder W.H., Dobson M., Kane D.M. and Johnson N.D. (1987) Toxic trace elements associated with airborne particulate matter : a review. *JAPCA* 37, 1267-1285.

Shaw F.C. (1991) In *Metals and their Compounds in the Environment*, E. Merian (eds.) VCH, Weinheim, Germany, pp.931-938.

Shen G.T., Boyle E.A. and Lea D.W. (1987) Cadmium in corals as a trace of historical upwelling and industrial fallout. *Nature* 328, 794-796.

Shen G.T. and Boyle E.A. (1988) Lead in corals: reconstruction of historical industrial fluxes to the surface ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 82, 289-304.

Sheppard J.C. and Funk W.H. (1975) Trees as environmental sensors monitoring long-term heavy metal contamination of Spokane River, Idaho. *Environ. Sci. Technol.* 9, 638-642.

Shirahata M., Elas R.W., Patterson C.C. and Koide M. (1980) Chronological variations in concentrations and isotopic composition of anthropogenic lead in sediments of a remote subalpine pond, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 149-162.

Shotyk W. (1992) Organic Soils. In *Weathering, Soils, and Palaeosols* (I.P. Martini and W. Chesworth, eds.) Elsevier, Amsterdam, pp.203-224.

Shotyk W. and Steinman P. (1994) Pore water indicators of rainwater-dominated and groundwater-dominated peat bog profiles, Jura Mountains, Switzerland. *Chem. Geol.* 116, 163-190.

Shotyk W. (1995) Natural and anthropogenic enrichments of As, Cu, Pb, Sb and Zn in rainwater-dominated versus groundwater-dominated peat bog profiles, Jura Mountains, Switzerland. *Water, Air, Soil Poll.*

Shotyk W., Cheburkin A.K., Appleby P.G., Fankhauser A., and Kramers J.D. (1996) Two thousand years of atmospheric arsenic, antimony, and lead deposition recorded in a peat bog profile, Jura Mountains, Switzerland. *Earth Planet. Sci. Lett.* 145:E1-E7.

Shotyk W., Weiss D., Appleby P.G., Cheburkin A.K., Frei R., Gloor M., Kramers J. D., Reese S., and van der Knaap W.O (1998). History of atmospheric lead deposition since 12,370 14C yr BP recorded in a peat bog profile, Jura Mountains, Switzerland. *Science* 281:1635-1640.

Steinnes E. (1989) Biomonitoring of air pollution by heavy metals. In: J.M. Pacyna and B. Ottar (ed.) *Control and fate of atmospheric trace metals*. NATO ASI Series 268, Kluwer, Dordrecht, Holland, pp. 321-335.

Steinnes E., Rambaek J.P. and Hansen J.E. (1992) Large scale multi-element survey of atmospheric deposition using naturally growing moss as biomonitor, *Chemosphere*, 25, 735-752.

Stoepler M. (1991) In *Metals and their Compounds in the Environment*, E. Merian (eds.) VCH, Weinheim, Germany, pp.803-851.

Tittes W., Jacubowski N., Stuver D., Tolg G. and Broeckert J. (1994) Reduction of some selected spectral interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of analytical atomic spectrometry*, 9, 1015-1020.

Tramontano J.M., Scudlark, J.R. and Church T.M. (1987) A method for the collection and handling, and analysis of trace metals in precipitation. *Environ. Sci. Technol.* 21, 749.

Vandal G.M., Fitzgerald W.F., Boutron C.F. and Candelone J.P. (1993) Variations in mercury deposition to Antarctica over the past 34,000 years, *Nature*, 362, 621-623.

Véron A., Lambert C.E., Isley A., Linet P. and Grousset F. (1987) Evidence of recent lead pollution in deep north-east Atlantic sediments, *Nature*, 326, 278-281.

Veron A., Church T.M., Patterson C.C., Erel Y., Merrill J.T. (1992) Continental origin and industrial sources of trace metals in the western Atlantic troposphere. *J. Atm. Chem.*, 14, 339-351.

Vincent C., Vallon M., Pinglot F., Funk M. and Reynaud L. (1997), Snow accumulation and ice flow at Dôme du Goûter (4300m), Mont Blanc, French Alps, *J. Glaciol.*, 43, 513-521.

Veysseyre A., Van de Velde K., Ferrari C. and Boutron C. (1998) Searching for manganese pollution from MMT ant-knock gasoline additives in snow from central Greenland, *The Science of the Total Environment*, 221, 149-158.

Wedepohl K.H. (1995), The composition of the continental crust, *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1217-1232.

Wolff E.W. and Suttie E.D. (1994) Antarctic snow record of southern hemisphere lead pollution, *Geophysical Research Letters*, 21, 781-784.

Wolterbeek H. TH. Kuik P., Verburg T.G., Herpin U., Markert B. and Thöni L. (1995) *Environmental Monitoring and Assessment*, 35, 263-286.

ANNEXES

Dôme du Goûter (carotte)

Concentrations publiées

| Intervalle de profondeur | age | Ag ppt | Al ppb | Au ppt | Ba ppt | Bi | Cd ppt | Co ppt | Cr ppt | Cu ppt | Mn ppt | Mo ppt | Na ppt | Pb ppt | Pd ppt | Pt ppt | Rh ppt | Sb ppt | U ppt | Zn ppt |
|-----------------------------|--------|-----------|-----------|-----------|------------------|------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|
| 21.9-22.3 | 1991 | 0,3 | 8,8 | 0,07 | 62 | 1,12 | 1 | 127 | 79 | 7 | 233 | 1,3 | 1600 | 65 | 0,5 | 0,08 | 0,01 | 1,6 | 1,2 | 78 |
| 22.3-22.5 | 1990,5 | 1,1 | 46 | 0,09 | 243 | 2 | 7 | 200 | 148 | 89 | 994 | 16,6 | 9000 | 781 | 1,5 | 0,18 | 0,05 | 19,8 | 5,5 | 816 |
| 22.5-22.7 | 1990 | 1,6 | 160 | 0,11 | 1473 | 2,26 | 7 | 295 | 254 | 142 | 3126 | 9,5 | 23000 | 871 | 1,9 | 0,17 | 0,08 | 21,1 | 14,6 | 983 |
| 38.6-38.8 | 1989 | 4,3 | 222 | 0,11 | 1522 | 3,1 | 71 | 433 | 469 | 562 | 5912 | 50,0 | 25000 | 3099 | 4,9 | 0,24 | 0,21 | 49,2 | 12,9 | 4723 |
| 38.8-39.0 | 1988,5 | 1,2 | 22,5 | 0,10 | 365 | 6,1 | 17 | 151 | 155 | 109 | 1096 | 9,7 | 11600 | 1044 | 2,2 | 0,15 | 0,08 | 17,2 | 2,6 | 1106 |
| 39.0-39.2 | 1988 | 3,1 | 59 | 0,08 | 609 | 4,3 | 32 | 284 | 266 | 327 | 2199 | 29,3 | 67000 | 1710 | 2,5 | 0,20 | 0,14 | 39,2 | 7,5 | 2875 |
| 54.1-54.3 | 1981 | 3,2 | 1188 | 0,35 | | 1,2 | 50 | 1036 | 831 | 770 | 16122 | 17,2 | 98500 | 1094 | 8,0 | 0,26 | 0,18 | 26,3 | 37,5 | 3121 |
| 54.3-54.5 | 1980,5 | 1,1 | 475 | 0,15 | | 0 | 8 | 531 | 304 | 269 | 5840 | 3,1 | 59000 | 111 | 0,5 | 0,15 | 0,03 | 0,4 | 17,2 | 847 |
| 54.5-54.7 | 1980 | 0,9 | 5,2 | 0,12 | | 0,65 | 6 | 96 | 8 | 6 | 95 | 1,0 | 6700 | 65 | 1,0 | 0,18 | 0,01 | 1,7 | 0,7 | 89 |
| 62.7-62.9 | 1978 | 0,3 | 9,5 | 0,08 | 185 ¹ | 1,2 | 5 | 16 | 112 | 48 | 838 | 2,2 | 30400 | 252 | 0,6 | 0,16 | 0,03 | 1,5 | 9,9 | 429 |
| 62.9-63.1 | 1977,5 | 1,0 | 32 | 0,08 | 330 | 3,8 | 17 | 12 | 182 | 122 | 1263 | 3,9 | 16500 | 1839 | 0,9 | 0,22 | 0,04 | 10,9 | 9,8 | 1056 |
| 63.1-63.3 | 1977 | 12,0 | 132 | 0,15 | 890 | 1,8 | 48 | 180 | 458 | 449 | 3467 | 22,1 | 31000 | 3423 | 3,7 | 0,23 | 0,12 | 49,1 | 13,7 | 3193 |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|--------|-----|------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|------|------|-------|------|-----|------|------|------|------|-------|
| 69.2-69.4 | 1975 | 1,5 | 26 | 0,13 | 353 | 1,3 | 32 | 147 | 116 | 70 | 827 | 16,6 | 3000 | 1241 | 1,6 | 0,39 | 0,06 | 15,7 | 3,6 | 1059 |
| 69.4-69.7 | 1974,5 | 1,9 | 245 | 0,19 | 1633 | 0 | 14 | 284 | 262 | 206 | 3515 | 16,9 | 14100 | 575 | 2,8 | 0,20 | 0,11 | 19,6 | 11,5 | 1089 |
| 69.7-69.9 | 1974 | 1,4 | 33 | 0,23 | 228 | 1,1 | 12 | 182 | 154 | 77 | 995 | 15,1 | 7900 | 984 | 1,3 | 0,22 | 0,08 | 15,0 | 5,8 | 922 |
| 78.6-78.7 | 1971 | 0,6 | 1,2 | 0,28 | 20 | 1,7 | 11 | 109 | 74 | 11 | 215 | 3,8 | 6000 | 201 | 0,8 | 0,20 | 0,05 | 3,5 | 0,6 | 591 |
| 78.7-78.9 | 1970,5 | 2,1 | 1,3 | 0,33 | 46 | 3,7 | 23 | 53 | 82 | 51 | 252 | 5,5 | 20800 | 540 | 1,5 | 0,00 | 0,04 | 9,5 | 1,2 | 905 |
| 78.9-79.1 | 1970 | 0,9 | 0,65 | 0,23 | 48 | 4,6 | 11 | 79 | 146 | 21 | 316 | 3,3 | 6500 | 465 | 0,9 | 0,08 | 0,07 | 7,2 | 1,0 | 748 |
| 81.4-81.5 | 1968,5 | 0,3 | 42 | 0,25 | 107 | - | 51 | 122 | 60 | 31 | 556 | 4,5 | 6300 | 625 | 2,1 | 0,23 | 0,09 | 5,6 | 1,2 | 940 |
| 81.5-81.7 | 1968,2 | 0,4 | 27 | 0,24 | 41 | - | 31 | 115 | 50 | 8 | 168 | 2,0 | 1500 | 380 | 1,0 | 0,25 | 0,07 | 5,9 | 0,9 | 449 |
| 81.7-81.9 | 1968 | 0,4 | 7 | 0,24 | 14 | - | 15 | 91 | 50 | 10 | 114 | 0,7 | 400 | 44 | 0,7 | 0,19 | 0,06 | 1,1 | 0,3 | 128 |
| 81.9-82.1 | 1967,8 | 1,1 | 25 | 0,24 | 61 | - | 26 | 122 | 79 | 33 | 478 | 10,4 | 3000 | 892 | 1,5 | 0,29 | 0,08 | 11,8 | 1,7 | 1150 |
| 82.1-82.3 | 1967,6 | 1,9 | 37 | 0,23 | 231 | - | 24 | 122 | 90 | 40 | 568 | 5,4 | 3500 | 996 | 1,4 | 0,29 | 0,08 | 15,0 | 1,0 | 1075 |
| 82.3-82.4 | 1967,4 | 1,6 | 140 | 0,32 | 620 | 7,1 | 46 | 184 | 124 | 164 | 3504 | 17,8 | 9400 | 2627 | 2,6 | 0,28 | 0,13 | 29,3 | 2,6 | 3422 |
| 82.4-82.6 | 1967,2 | 1,6 | 260 | 0,38 | 1199 | 3,2 | 131 | 252 | 193 | 209 | 1623 | 11,9 | 24200 | 2656 | 5,9 | 0,36 | 0,19 | 36,4 | 4,5 | 5269 |
| 82.6-82.8 | 1967 | 6,1 | 410 | 0,37 | 403 | 1,5 | 104 | 306 | 416 | 636 | 3666 | 45,7 | 37300 | 7403 | 6,4 | 0,49 | 0,39 | 98,0 | 7,9 | 10075 |
| 82.8-83.0 | 1966,8 | 2,1 | 40 | 0,37 | 205 | 5,3 | 31 | 173 | 126 | 142 | 1726 | 18,0 | 4800 | 2506 | 2,7 | 0,36 | 0,14 | 24,0 | 2,7 | 2766 |
| 83.0-83.2 | 1966,6 | 0,9 | 28 | 0,34 | 81 | 0,75 | 21 | 133 | 84 | 36 | 1256 | 2,4 | 2200 | 653 | 1,5 | 0,43 | 0,11 | 5,7 | 1,4 | 1101 |
| 83.2-83.4 | 1966,4 | 2,9 | 73 | 0,33 | 349 | 0 | 47 | 108 | 167 | 170 | 1995 | 11,9 | 6500 | 3773 | 4,5 | 0,36 | 0,18 | 33,1 | 2,1 | 5200 |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|--------|-----|-----|------|------------------|------|-----|-----|-----|-----|------|------|-------|------|------|------|------|-------|------|-------|
| 86.4-86.7 | 1965 | 0,4 | 5 | 0,22 | 414 | 0,48 | 12 | 80 | 136 | 14 | 436 | 3,1 | 10900 | 318 | 0,6 | 0,21 | 0,06 | 17,7 | 0,9 | 300 |
| 86.7-86.9 | 1964,5 | 0,5 | 2,4 | 0,25 | 50 | 2,01 | 11 | 40 | 85 | 19 | 661 | 1,4 | 8900 | 242 | 0,7 | 0,15 | 0,07 | 4,7 | 0,5 | 365 |
| 86.9-87.1 | 1964 | 0,9 | 4 | 0,22 | 418 | 1,28 | 47 | 94 | 137 | 187 | 5017 | 13,8 | 12700 | 1822 | 3,2 | 0,24 | 0,16 | 15,4 | 3,0 | 3323 |
| 90.3-90.4 | 1963 | 0,6 | 16 | 0,23 | 127 | 0,72 | 33 | 112 | 48 | 46 | 481 | 7,1 | 5300 | 1043 | 1,5 | 0,17 | 0,07 | 21,4 | 1,6 | 943 |
| 90.4-90.6 | 1962,5 | 0,4 | 9 | 0,24 | 83 | 1,8 | 10 | 49 | 73 | 13 | 196 | 1,4 | 7400 | 430 | 0,7 | 0,21 | 0,07 | 7,2 | 1,0 | 298 |
| 90.6-90.8 | 1962 | 0,3 | 5 | 0,24 | 73 | 6,9 | 8 | 49 | 68 | 11 | 153 | 1,8 | 9800 | 257 | 0,8 | 0,28 | 0,06 | 5,2 | 0,8 | 250 |
| 92.8-93.0 | 1961,5 | 3,3 | 280 | 0,33 | 981 | 0 | 96 | 173 | 287 | 903 | 9480 | 23,9 | 56000 | 6995 | 6,7 | 0,64 | 0,29 | 80,0 | 11,8 | 6461 |
| 93.0-93.2 | 1961,3 | 2,1 | 320 | 0,31 | 672 | 0,93 | 27 | 140 | 159 | 245 | 3618 | 17,2 | 18900 | 2493 | 4,9 | 0,37 | 0,17 | 25,1 | 6,3 | 3178 |
| 93.2-93.4 | 1961,1 | 0,3 | 30 | 0,32 | 102 | 0,39 | 2 | 61 | 59 | 21 | 491 | 0,9 | 2900 | 242 | 1,4 | 0,62 | 0,09 | 2,8 | 0,9 | 105 |
| 93.4-93.5 | 1960,9 | 1,3 | 31 | 0,30 | 223 ¹ | 0,21 | 9 | 67 | 60 | 2 | 1497 | 1,0 | 5900 | 174 | 2,2 | 0,50 | 0,10 | 2,0 | 2,3 | 207 |
| 93.5-93.7 | 1960,7 | 1,3 | 27 | 0,36 | 41 | 4,1 | 14 | 68 | 60 | 7 | 3007 | 0,4 | 4000 | 117 | 2,7 | 0,43 | 0,07 | 1,9 | 0,8 | 35 |
| 93.7-93.8 | 1960,5 | 1,3 | 34 | 0,23 | 74 | 24 | 2 | 77 | 70 | 48 | 1116 | 1,2 | 11100 | 276 | 1,0 | 0,09 | 0,14 | 0,2 | 1,3 | 125 |
| 93.8-94.0 | 1960,3 | 2,1 | 126 | 0,29 | 257 | 0,94 | 34 | 35 | 86 | 111 | 1330 | 9,0 | 5000 | 1893 | 2,6 | 0,44 | 0,12 | 23,3 | 7,8 | 2908 |
| 94.0-94.1 | 1960,1 | 7,8 | 290 | 0,34 | 922 | 3,3 | 121 | 205 | 222 | 444 | 6631 | 31,4 | 18600 | 7749 | 10,0 | 0,54 | 0,37 | 108,8 | 4,5 | 11710 |
| 94.1-94.3 | 1959,9 | 1,7 | 38 | 0,35 | 265 | 6 | 19 | 61 | 73 | 57 | 2272 | 11,9 | 6500 | 1425 | 2,1 | 0,38 | 0,10 | 10,0 | 1,2 | 989 |
| 95.5-95.7 | 1957,5 | 1,1 | 16 | 0,20 | 856 | 3,8 | 25 | 117 | 108 | 125 | 834 | 5,0 | 7100 | 1246 | 2,2 | 0,24 | 0,09 | 30,1 | 2,5 | 1526 |
| 95.7-95.9 | 1957 | 2,9 | 57 | 0,18 | 438 | 0 | 55 | 187 | 156 | 364 | 3735 | 29,7 | 26900 | 4038 | 4,8 | 0,20 | 0,18 | 75,0 | 5,2 | 4472 |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------|--------|-----|------|------|------------------|------|----|-----|-----|-----|------|------|-------|------|-----|------|------|------|-----|------|
| 95.9-96.1 | 1956,5 | 2,7 | 44 | 0,12 | 478 | 0,18 | 29 | 182 | 138 | 152 | 2296 | 15,8 | 20000 | 1971 | 2,3 | 0,17 | 0,10 | 26,3 | 3,3 | 2473 |
| 102.9-103.2 | 1954,5 | 1,6 | 30 | 0,10 | 342 | - | 25 | 175 | 127 | 77 | 1611 | 11,6 | 4300 | 971 | 1,3 | 0,09 | 0,05 | 20,2 | 2,7 | 3485 |
| 103.2-103.4 | 1954 | 0,5 | 22 | 0,07 | 713 ² | - | 10 | 181 | 88 | 46 | 1565 | 2,7 | 3600 | 112 | 0,7 | 0,14 | 0,03 | 2,1 | 8,3 | 291 |
| 103.4-103.6 | 1953,5 | 1,0 | 22,5 | 0,21 | 195 | - | 10 | 172 | 87 | 40 | 2385 | 1,0 | 8800 | 170 | 1,8 | 0,31 | 0,05 | 3,4 | 7,7 | 369 |
| 108.5-108.6 | 1945,5 | 0,4 | 56 | 0,18 | 148 | 2,9 | 14 | 114 | 72 | 39 | 355 | 1,4 | 8800 | 229 | 1,5 | 0,17 | 0,07 | 7,2 | 4,4 | 216 |
| 108.6-108.8 | 1945 | 0,4 | 14 | 0,19 | 11 | 14,1 | 10 | 90 | 59 | 8 | 248 | 1,1 | 3200 | 89 | 1,7 | 0,28 | 0,04 | 7,7 | 1,1 | 118 |
| 108.8-109.0 | 1944,5 | 1,1 | 47 | 0,22 | 289 | 0,78 | 15 | 156 | 101 | 121 | 1664 | 3,7 | 26000 | 770 | 2,6 | 0,30 | 0,08 | 32,7 | 4,5 | 1487 |
| 112.3-112.6 | 1940,5 | 0,8 | 7,2 | 0,17 | 568 | 8 | 20 | 181 | 132 | 131 | 1550 | 3,9 | 12100 | 1058 | 4,6 | 0,27 | 0,12 | 55,6 | 3,8 | 1541 |
| 112.6-112.8 | 1940 | 0,2 | 1,2 | 0,18 | 35 | 1,5 | 3 | 69 | 80 | 9 | 346 | 1,9 | 15200 | 126 | 2,2 | 0,17 | 0,05 | 4,6 | 0,2 | 181 |
| 112.8-113.0 | 1939,5 | 0,5 | 28 | 0,19 | 160 | 3,2 | 18 | 78 | 85 | 98 | 688 | 3,4 | 21500 | 534 | 3,5 | 0,28 | 0,06 | 27,5 | 2,4 | 1469 |
| 117.5-117.8 | 1918 | 0,2 | 1,8 | 0,17 | 56 | 7,2 | 10 | 73 | 74 | 32 | 609 | 1,7 | 7900 | 242 | 2,7 | 0,28 | 0,05 | 19,7 | 0,5 | 660 |
| 117.8-118.0 | 1917 | 0,5 | 12 | 0,18 | 259 | 1,7 | 37 | 75 | 78 | 131 | 1886 | 4,3 | 27500 | 962 | 5,2 | 0,22 | 0,07 | 74,2 | 1,6 | 2031 |
| 118.0-118.2 | 1916 | 0,8 | 36 | 0,20 | 214 | 0,57 | 8 | 77 | 75 | 57 | 1032 | 3,2 | 4600 | 762 | 3,7 | 0,26 | 0,06 | 36,7 | 1,3 | 724 |
| 120.7-120.9 | 1913 | 0,3 | 47 | 0,15 | 129 | 0,85 | 2 | 64 | 66 | 20 | 681 | 0,8 | 15000 | 412 | 1,6 | 0,29 | 0,04 | 10,9 | 0,3 | 417 |
| 120.9-121.1 | 1912 | 0,5 | 57 | 0,16 | 179 | 0 | 5 | 81 | 69 | 30 | 815 | 1,6 | 16800 | 723 | 2,4 | 0,23 | 0,07 | 21,9 | 1,8 | 645 |
| 121.1-121.3 | 1911 | 0,4 | 41 | 0,12 | 152 | 0,46 | 3 | 87 | 75 | 19 | 717 | 1,3 | 13400 | 1129 | 1,7 | 0,13 | 0,06 | 8,7 | 3,6 | 439 |
| 123.7-123.9 | 1887 | 0,2 | 12 | 0,14 | 271 | 0,57 | 2 | 59 | 67 | 13 | 540 | 0,7 | 13600 | 181 | 1,0 | 0,17 | 0,02 | 3,5 | 1,4 | 142 |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------|------|-----|-----|------|-----|--|---|-----|-----|----|------|-----|-------|-----|-----|------|------|------|-----|-----|
| 123.9-124.2 | 1886 | 0,3 | 15 | 0,07 | 160 | | 1 | 70 | 62 | 15 | 494 | 0,9 | 11000 | 393 | 0,5 | 0,10 | 0,02 | 3,7 | 1,0 | 193 |
| 124.2-124.4 | 1885 | 0,3 | 18 | 0,12 | 122 | | 1 | 63 | 52 | 11 | 286 | 0,7 | 7900 | 204 | 2,3 | 0,17 | 0,10 | 26,3 | 1,6 | 104 |
| 127.3-127.6 | 1856 | 0,4 | 147 | 0,23 | 533 | | 1 | 139 | 102 | 48 | 1204 | 1,5 | 16800 | 162 | 2,4 | 0,42 | 0,05 | 5,1 | 4,4 | 223 |
| 127.6-127.8 | 1855 | 0,3 | 7 | 0,17 | 116 | | 1 | 70 | 52 | 6 | 240 | 0,6 | 25800 | 95 | 2,3 | 0,31 | 0,05 | 2,4 | 1,4 | 120 |
| 127.8-128.0 | 1854 | 0,3 | 34 | 0,20 | 333 | | 2 | 55 | 62 | 25 | 863 | 1,2 | 12700 | 179 | 2,3 | 0,43 | 0,05 | 4,1 | 2,8 | 268 |
| 130.4-130.6 | 1803 | 0,3 | 30 | 0,24 | 335 | | 2 | 26 | 41 | 16 | 1634 | 0,9 | 17000 | 389 | 2,1 | 0,38 | 0,07 | 15,8 | 2,6 | 169 |
| 130.6-130.8 | 1802 | 0,5 | 14 | 0,19 | 101 | | 1 | 34 | 37 | 6 | 658 | 0,2 | 7400 | 291 | 1,5 | 0,33 | 0,04 | 4,3 | 1,1 | 96 |
| 130.8-131.0 | 1801 | 0,2 | 25 | 0,19 | 167 | | 1 | 86 | 60 | 11 | 1150 | 0,7 | 15500 | 231 | 1,5 | 0,32 | 0,07 | 3,4 | 1,7 | 140 |
| 136.0-136.2 | 1782 | 0,2 | 69 | 0,20 | 368 | | 1 | 100 | 56 | 26 | 1880 | 1,2 | 13900 | 136 | 1,3 | 0,33 | 0,06 | 8,8 | 2,3 | 214 |
| 136.2-136.4 | 1780 | 0,2 | 43 | 0,17 | 295 | | 3 | 73 | 51 | 29 | 1531 | 3,5 | 11700 | 82 | 1,4 | 0,37 | 0,05 | 4,7 | 2,9 | 159 |
| 136.4-136.6 | 1778 | 0,4 | 32 | 0,20 | 188 | | 1 | 79 | 46 | 9 | 1058 | 0,8 | 10000 | 55 | 1,3 | 0,34 | 0,04 | 4,6 | 1,4 | 126 |

Col du Dome (puits) (mars à juin 1994)

| Profondeur en mètres | Ag ppt | Cd ppt | Cu ppt | Mn ppt | Mo ppt | Pb ppt | Sb ppt | U ppt | Zn ppt |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|
| 0.0-0.2 | - | 177 | 799 | 16133 | - | 1940 | 66 | 27,8 | 8488 |
| 0.2-0.3 | 3,8 | 153 | 539 | 11290 | 120,5 | 1530 | 66 | 17,9 | 4486 |
| 0.3-0.4 | 3,0 | 124 | 373 | 1431 | 43,7 | 1170 | 61 | 3,8 | 3276 |
| 0.4-0.5 | 1,6 | 123 | 167 | 882 | 42,0 | 580 | 30 | 2,0 | 1819 |
| 0.5-0.6 | 1,8 | 123 | 283 | 1374 | 34,7 | 840 | 46 | 4,4 | 2557 |
| 0.6-0.7 | 1,8 | 106 | 171 | 1796 | 27,4 | 500 | 17 | 4,7 | 937 |
| 0.7-0.8 | 2,0 | 113 | 169 | 1646 | 27,5 | 550 | 21 | 5,0 | 821 |
| 0.8-0.9 | 1,9 | 119 | 251 | 2329 | 33,4 | 670 | 20 | 5,7 | 1084 |
| 0.9-1.0 | 1,8 | 103 | 142 | 2149 | 32,2 | 400 | 12 | 5,0 | 604 |
| 1.0-1.1 | 1,3 | 97 | 79 | 1247 | 23,4 | 200 | 8 | 3,3 | 376 |
| 1.1-1.2 | 1,3 | 91 | 56 | 413 | 20,6 | 140 | 6 | 1,6 | 245 |

Col du Dome

Relation age/profondeur

| Profondeur (mètres) | age | Profondeur (mètres) | age | Profondeur (mètres) | age |
|------------------------|-------------|------------------------|--------|------------------------|--------|
| 0.0-0.2 | 1994 (juin) | 81.4-81.5 | 1968,5 | 102.9-103.2 | 1954,5 |
| 0.2-0.3 | 1994 | 81.5-81.7 | 1968,2 | 103.2-103.4 | 1954 |
| 0.3-0.4 | 1994 | 81.7-81.9 | 1968 | 103.4-103.6 | 1953,5 |
| 0.4-0.5 | 1994 | 81.9-82.1 | 1967,8 | 108.5-108.6 | 1945,5 |
| 0.5-0.6 | 1994 | 82.1-82.3 | 1967,6 | 108.6-108.8 | 1945 |
| 0.6-0.7 | 1994 | 82.3-82.4 | 1967,4 | 108.8-109.0 | 1944,5 |
| 0.7-0.8 | 1994 | 82.4-82.6 | 1967,2 | 112.3-112.6 | 1940,5 |
| 0.8-0.9 | 1994 | 82.6-82.8 | 1967 | 112.6-112.8 | 1940 |
| 0.9-1.0 | 1994 | 82.8-83.0 | 1966,8 | 112.8-113.0 | 1939,5 |
| 1.0-1.1 | 1994 | 83.0-83.2 | 1966,6 | 117.5-117.8 | 1918 |
| 1.1-1.2 | 1994 (mars) | 83.2-83.4 | 1966,4 | 117.8-118.0 | 1917 |
| 21.9-22.3 | 1991 | 86.4-86.7 | 1965 | 118.0-118.2 | 1916 |

| | | | | | |
|-----------|--------|-----------|--------|-------------|------|
| 22.3-22.5 | 1990,5 | 86.7-86.9 | 1964,5 | 120.7-120.9 | 1913 |
| 22.5-22.7 | 1990 | 86.9-87.1 | 1964 | 120.9-121.1 | 1912 |
| 38.6-38.8 | 1989 | 90.3-90.4 | 1963 | 121.1-121.3 | 1911 |
| 38.8-39.0 | 1988,5 | 90.4-90.6 | 1962,5 | 123.7-123.9 | 1887 |
| 39.0-39.2 | 1988 | 90.6-90.8 | 1962 | 123.9-124.2 | 1886 |
| 54.1-54.3 | 1981 | 92.8-93.0 | 1961,5 | 124.2-124.4 | 1885 |
| 54.3-54.5 | 1980,5 | 93.0-93.2 | 1961,3 | 127.3-127.6 | 1856 |
| 54.5-54.7 | 1980 | 93.2-93.4 | 1961,1 | 127.6-127.8 | 1855 |
| 62.7-62.9 | 1978 | 93.4-93.5 | 1960,9 | 127.8-128.0 | 1854 |
| 62.9-63.1 | 1977,5 | 93.5-93.7 | 1960,7 | 130.4-130.6 | 1803 |
| 63.1-63.3 | 1977 | 93.7-93.8 | 1960,5 | 130.6-130.8 | 1802 |
| 69.2-69.4 | 1975 | 93.8-94.0 | 1960,3 | 130.8-131.0 | 1801 |
| 69.4-69.7 | 1974,5 | 94.0-94.1 | 1960,1 | 136.0-136.2 | 1782 |
| 69.7-69.9 | 1974 | 94.1-94.3 | 1959,9 | 136.2-136.4 | 1780 |
| 78.6-78.7 | 1971 | 95.5-95.7 | 1957,5 | 136.4-136.6 | 1778 |
| 78.7-78.9 | 1970,5 | 95.7-95.9 | 1957 | | |
| 78.9-79.1 | 1970 | 95.9-96.1 | 1956,5 | | |

Col du Dome

Isotopes de l'eau : deutérium (δD en ‰)

| Profondeur (mètres) | age | δD (‰) | Profondeur (mètres) | age | δD (‰) | Profondeur (mètres) | age | δD (‰) |
|------------------------|--------|----------------|------------------------|--------|----------------|------------------------|--------|----------------|
| 21.9-22.3 | 1991 | -89,7 | 82.6-82.8 | 1967 | -56,4 | 108.5-108.6 | 1945,5 | -120,5 |
| 22.3-22.5 | 1990,5 | -138,7 | 82.8-83.0 | 1966,8 | -120,4 | 108.6-108.8 | 1945 | -125,1 |
| 22.5-22.7 | 1990 | -165,3 | 83.0-83.2 | 1966,6 | -134,4 | 108.8-109.0 | 1944,5 | -84,3 |
| 38.6-38.8 | 1989 | -101,2 | 83.2-83.4 | 1966,4 | -118,4 | 112.3-112.6 | 1940,5 | -109,9 |
| 38.8-39.0 | 1988,5 | -108,1 | 86.4-86.7 | 1965 | -134 | 112.6-112.8 | 1940 | -135,2 |
| 39.0-39.2 | 1988 | -109,2 | 86.7-86.9 | 1964,5 | -135,2 | 112.8-113.0 | 1939,5 | -122,6 |
| 54.1-54.3 | 1981 | -110,2 | 86.9-87.1 | 1964 | -141,3 | 117.5-117.8 | 1918 | -114,5 |
| 54.3-54.5 | 1980,5 | -138,7 | 90.3-90.4 | 1963 | -96,4 | 117.8-118.0 | 1917 | -119,6 |
| 54.5-54.7 | 1980 | -145,9 | 90.4-90.6 | 1962,5 | -111,1 | 118.0-118.2 | 1916 | -105,2 |
| 62.7-62.9 | 1978 | -122,9 | 90.6-90.8 | 1962 | -123,5 | 120.7-120.9 | 1913 | -118,8 |
| 62.9-63.1 | 1977,5 | -98,2 | 92.8-93.0 | 1961,5 | -67,1 | 120.9-121.1 | 1912 | -106,9 |

| | | | | | | | | |
|-----------|--------|--------|-------------|--------|--------|-------------|------|--------|
| 63.1-63.3 | 1977 | -77 | 93.0-93.2 | 1961,3 | -82,3 | 121.1-121.3 | 1911 | -99,3 |
| 69.2-69.4 | 1975 | -113,5 | 93.2-93.4 | 1961,1 | -131,8 | 123.7-123.9 | 1887 | -116,3 |
| 69.4-69.7 | 1974,5 | -104 | 93.4-93.5 | 1960,9 | -150,4 | 123.9-124.2 | 1886 | -105,4 |
| 69.7-69.9 | 1974 | -93,3 | 93.5-93.7 | 1960,7 | -112,2 | 124.2-124.4 | 1885 | -119,5 |
| 78.6-78.7 | 1971 | -132,5 | 93.7-93.8 | 1960,5 | -109 | 127.3-127.6 | 1856 | -104,9 |
| 78.7-78.9 | 1970,5 | -134,2 | 93.8-94.0 | 1960,3 | -100,7 | 127.6-127.8 | 1855 | -113,8 |
| 78.9-79.1 | 1970 | -150,5 | 94.0-94.1 | 1960,1 | -71,6 | 127.8-128.0 | 1854 | -99,5 |
| 81.4-81.5 | 1968,5 | -132,3 | 94.1-94.3 | 1959,9 | -101,1 | 130.4-130.6 | 1803 | -98,3 |
| 81.5-81.7 | 1968,2 | -118,6 | 95.5-95.7 | 1957,5 | -82,1 | 130.6-130.8 | 1802 | -91,6 |
| 81.7-81.9 | 1968 | -118,6 | 95.7-95.9 | 1957 | -67,2 | 130.8-131.0 | 1801 | -91,1 |
| 81.9-82.1 | 1967,8 | -103,6 | 95.9-96.1 | 1956,5 | -80,7 | 136.0-136.2 | 1782 | -94,9 |
| 82.1-82.3 | 1967,6 | -103,6 | 102.9-103.2 | 1954,5 | -115,8 | 136.2-136.4 | 1780 | -104,2 |
| 82.3-82.4 | 1967,4 | -88,3 | 103.2-103.4 | 1954 | -141,8 | 136.4-136.6 | 1778 | -98,4 |
| 82.4-82.6 | 1967,2 | -72,2 | 103.4-103.6 | 1953,5 | -133,4 | | | |

Intercomparaisons pour la mesure du plomb entre Grenoble, Venise et Perth

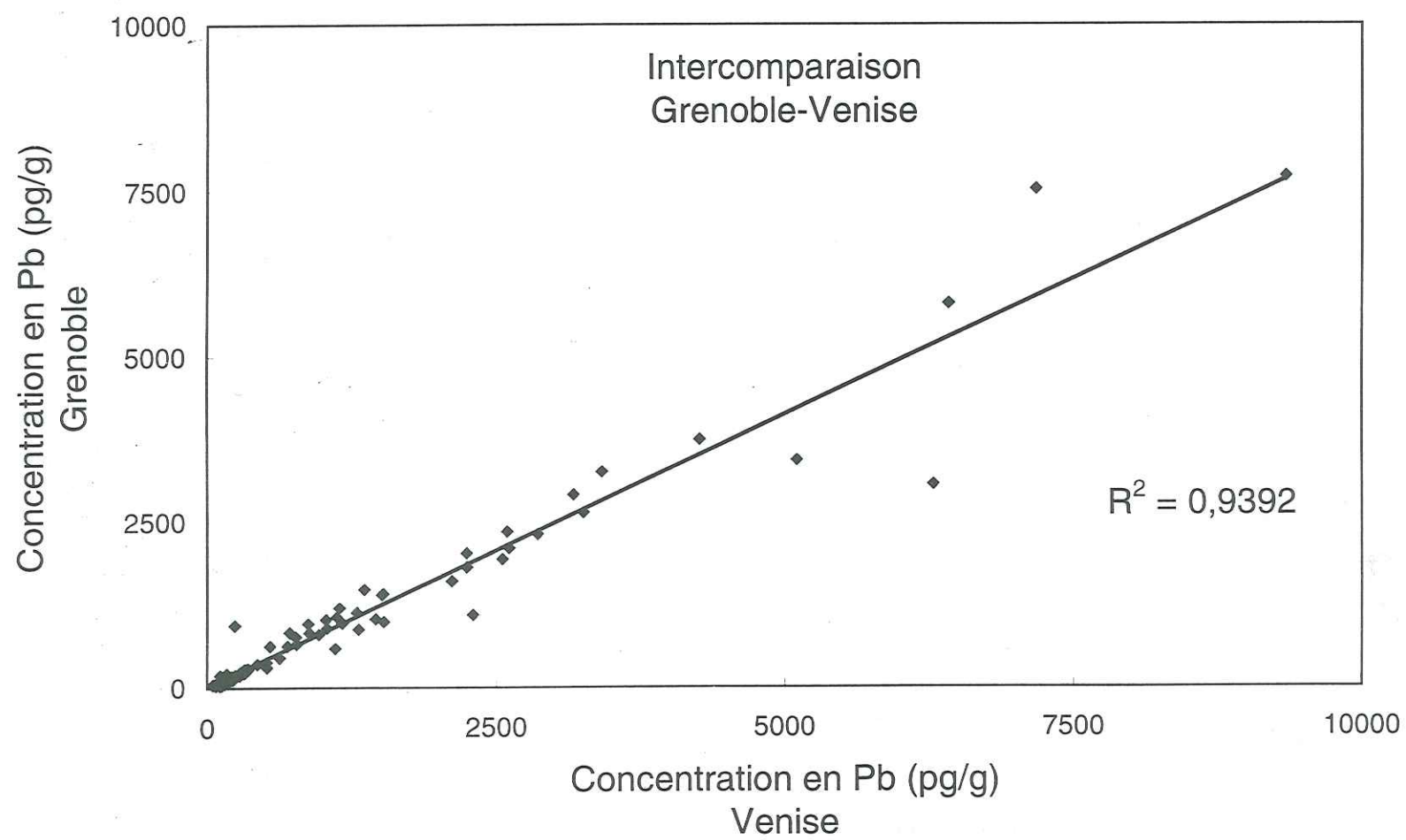
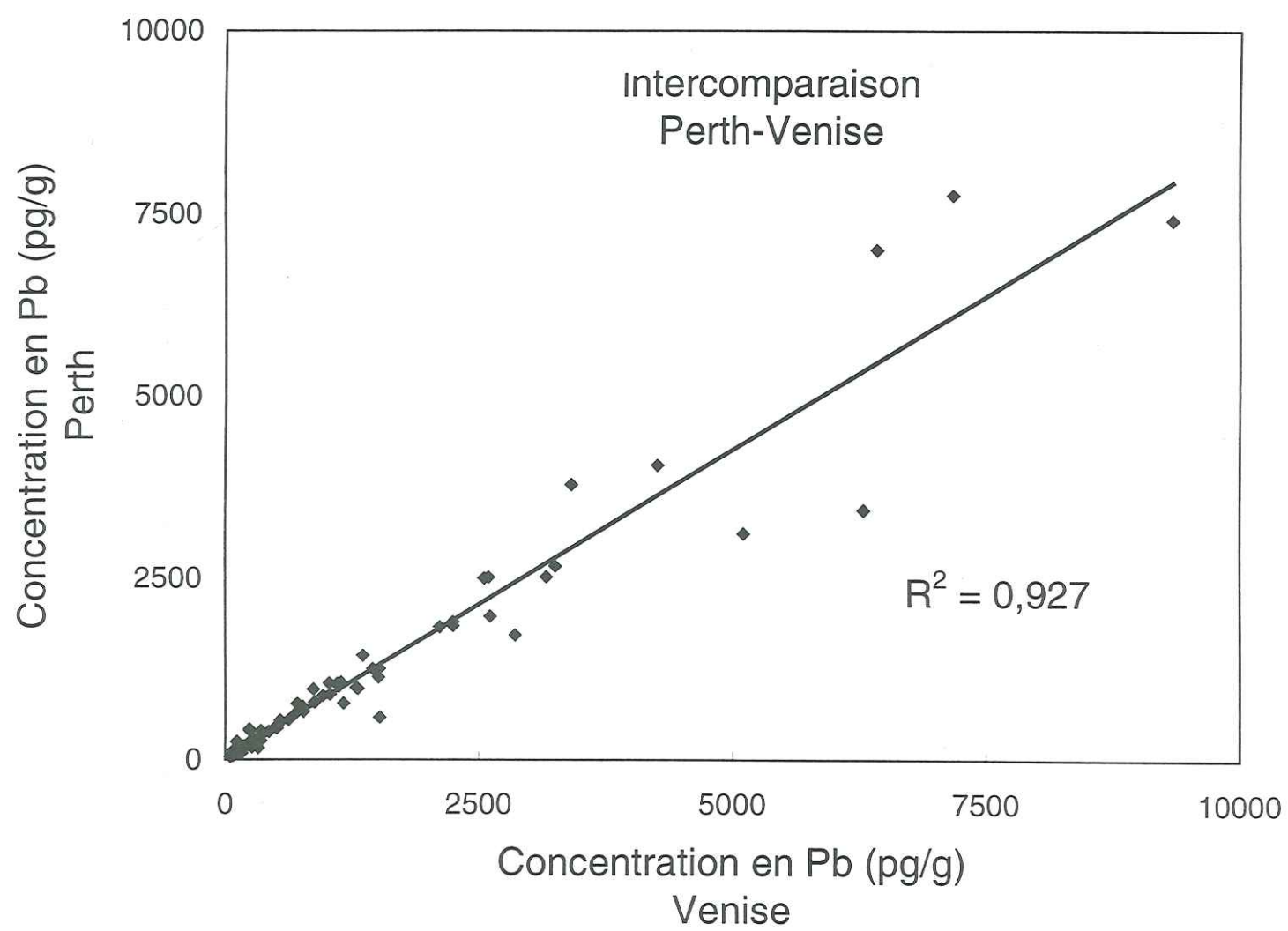
| Profondeur (mètres) | Grenoble | Venise | Perth |
|---------------------|----------|--------|-------|
| 21.9-22.3 | 58 | 71 | 65 |
| 22.3-22.5 | 827 | 876 | 781 |
| 22.5-22.7 | 802 | 959 | 871 |
| 38.6-38.8 | 3428 | 5110 | 3099 |
| 38.8-39.0 | 590 | 1102 | 1044 |
| 39.0-39.2 | 2308 | 2860 | 1710 |
| 54.1-54.3 | 1094 | 2296 | |
| 54.3-54.5 | 121 | 223 | |
| 54.5-54.7 | 124 | 121 | |
| 62.7-62.9 | 227 | 311 | 252 |
| 62.9-63.1 | 1814 | 2243 | 1839 |
| 63.1-63.3 | 3058 | 6292 | 3423 |
| 69.2-69.4 | 1036 | 1451 | 1241 |
| 69.4-69.7 | 993 | 1521 | 575 |

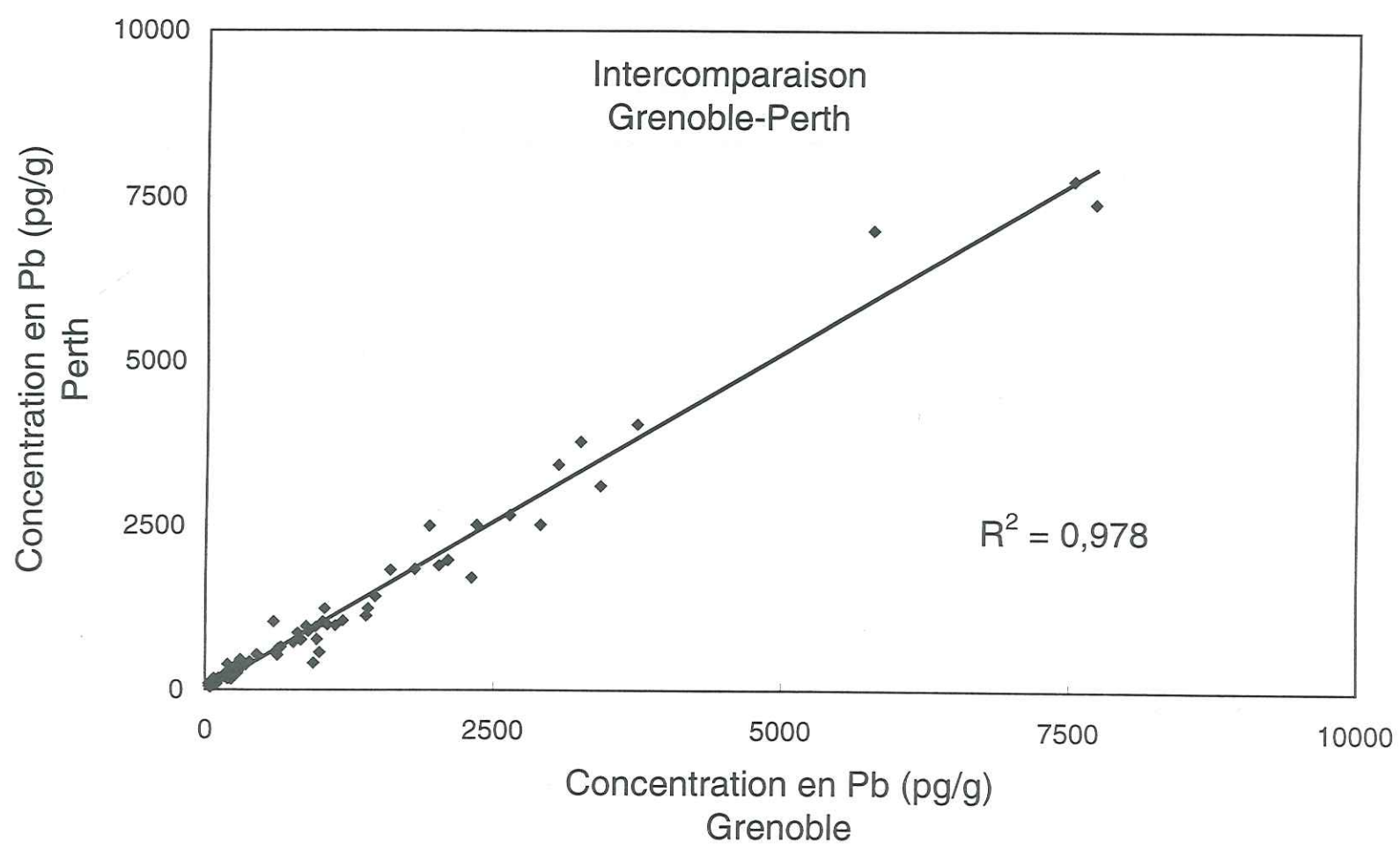
| | | | |
|-----------|------|------|------|
| 69.7-69.9 | 1131 | 1288 | 984 |
| 78.6-78.7 | 173 | 209 | 201 |
| 78.7-78.9 | 448 | 622 | 540 |
| 78.9-79.1 | 304 | 512 | 465 |
| 81.4-81.5 | 627 | 689 | 625 |
| 81.5-81.7 | 355 | 428 | 380 |
| 81.7-81.9 | 47 | 49 | 44 |
| 81.9-82.1 | 896 | 1030 | 892 |
| 82.1-82.3 | 1061 | 1115 | 996 |
| 82.3-82.4 | 2905 | 3168 | 2511 |
| 82.4-82.6 | 2635 | 3256 | 2656 |
| 82.6-82.8 | 7724 | 9339 | 7403 |
| 82.8-83.0 | 2348 | 2595 | 2506 |
| 83.0-83.2 | 655 | 768 | 653 |
| 83.2-83.4 | 3250 | 3414 | 3773 |
| 86.4-86.7 | 290 | 348 | 318 |
| 86.7-86.9 | 210 | 291 | 242 |

| | | | |
|-------------|------|------|------|
| 86.9-87.1 | 1603 | 2113 | 1822 |
| 90.3-90.4 | 1020 | 1022 | 1043 |
| 90.4-90.6 | 383 | 507 | 430 |
| 90.6-90.8 | 280 | 346 | 257 |
| 92.8-93.0 | 5800 | 6421 | 6995 |
| 93.0-93.2 | 1937 | 2552 | 2493 |
| 93.2-93.4 | 187 | 113 | 242 |
| 93.4-93.5 | 215 | 168 | 174 |
| 93.5-93.7 | 101 | 125 | 117 |
| 93.7-93.8 | 230 | 279 | 276 |
| 93.8-94.0 | 2024 | 2243 | 1893 |
| 94.0-94.1 | 7535 | 7176 | 7749 |
| 94.1-94.3 | 1474 | 1354 | 1425 |
| 95.5-95.7 | 1411 | 1518 | 1246 |
| 95.7-95.9 | 3743 | 4261 | 4038 |
| 95.9-96.1 | 2102 | 2610 | 1971 |
| 102.9-103.2 | 876 | 1304 | 971 |

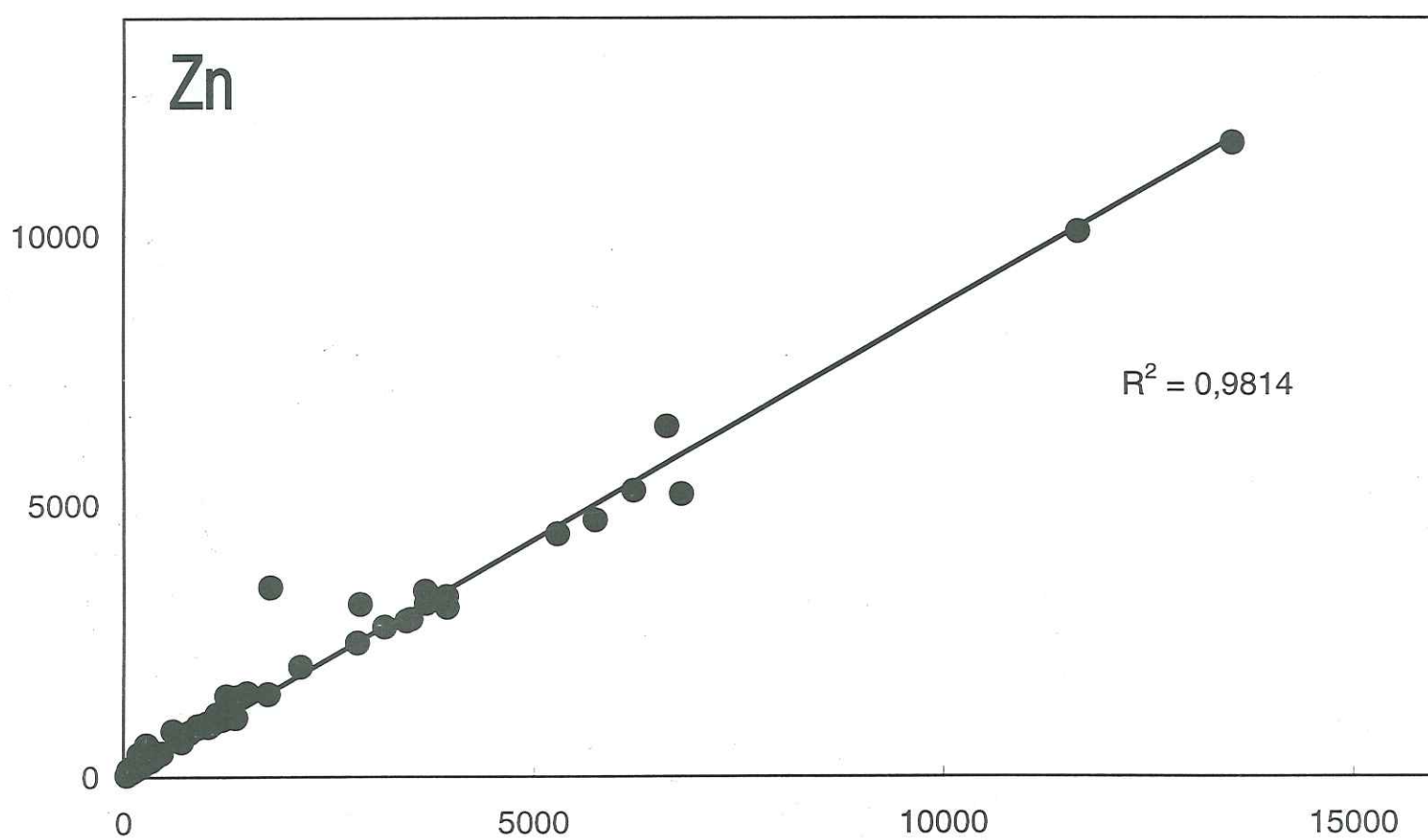
| | | | |
|-------------|------|------|------|
| 103.2-103.4 | 75 | 155 | 112 |
| 103.4-103.6 | 195 | 261 | 170 |
| 108.5-108.6 | 214 | 279 | 229 |
| 108.6-108.8 | 102 | 159 | 89 |
| 108.8-109.0 | 970 | 1163 | 770 |
| 112.3-112.6 | 1196 | 1137 | 1058 |
| 112.6-112.8 | 61 | 79 | 126 |
| 112.8-113.0 | 626 | 540 | 534 |
| 117.5-117.8 | 168 | 238 | 242 |
| 117.8-118.0 | 960 | 868 | 962 |
| 118.0-118.2 | 831 | 709 | 762 |
| 120.7-120.9 | 938 | 236 | 412 |
| 120.9-121.1 | 764 | 761 | 723 |
| 121.1-121.3 | 1394 | 1506 | 1129 |
| 123.7-123.9 | 74 | 178 | 181 |
| 123.9-124.2 | 194 | 238 | 393 |
| 124.2-124.4 | 167 | 224 | 204 |

| | | | |
|-------------|-----|-----|-----|
| 127.3-127.6 | 227 | 321 | 162 |
| 127.6-127.8 | 32 | 113 | 95 |
| 127.8-128.0 | 117 | 191 | 179 |
| 130.4-130.6 | 274 | 350 | 389 |
| 130.6-130.8 | 285 | 322 | 291 |
| 130.8-131.0 | 188 | 280 | 231 |
| 136.0-136.2 | 65 | 151 | 136 |
| 136.2-136.4 | 41 | 127 | 82 |
| 136.4-136.6 | 34 | 77 | 55 |

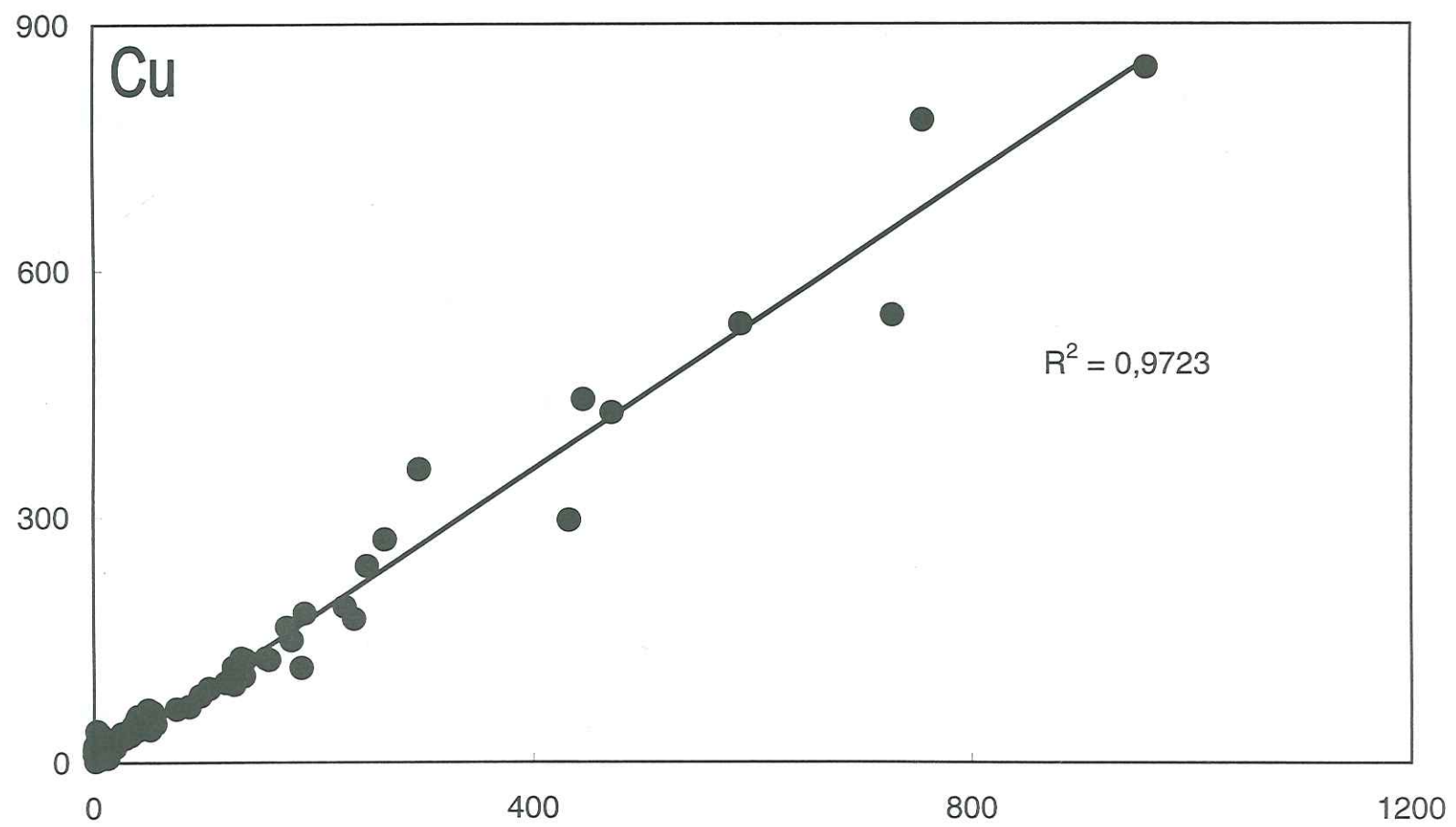




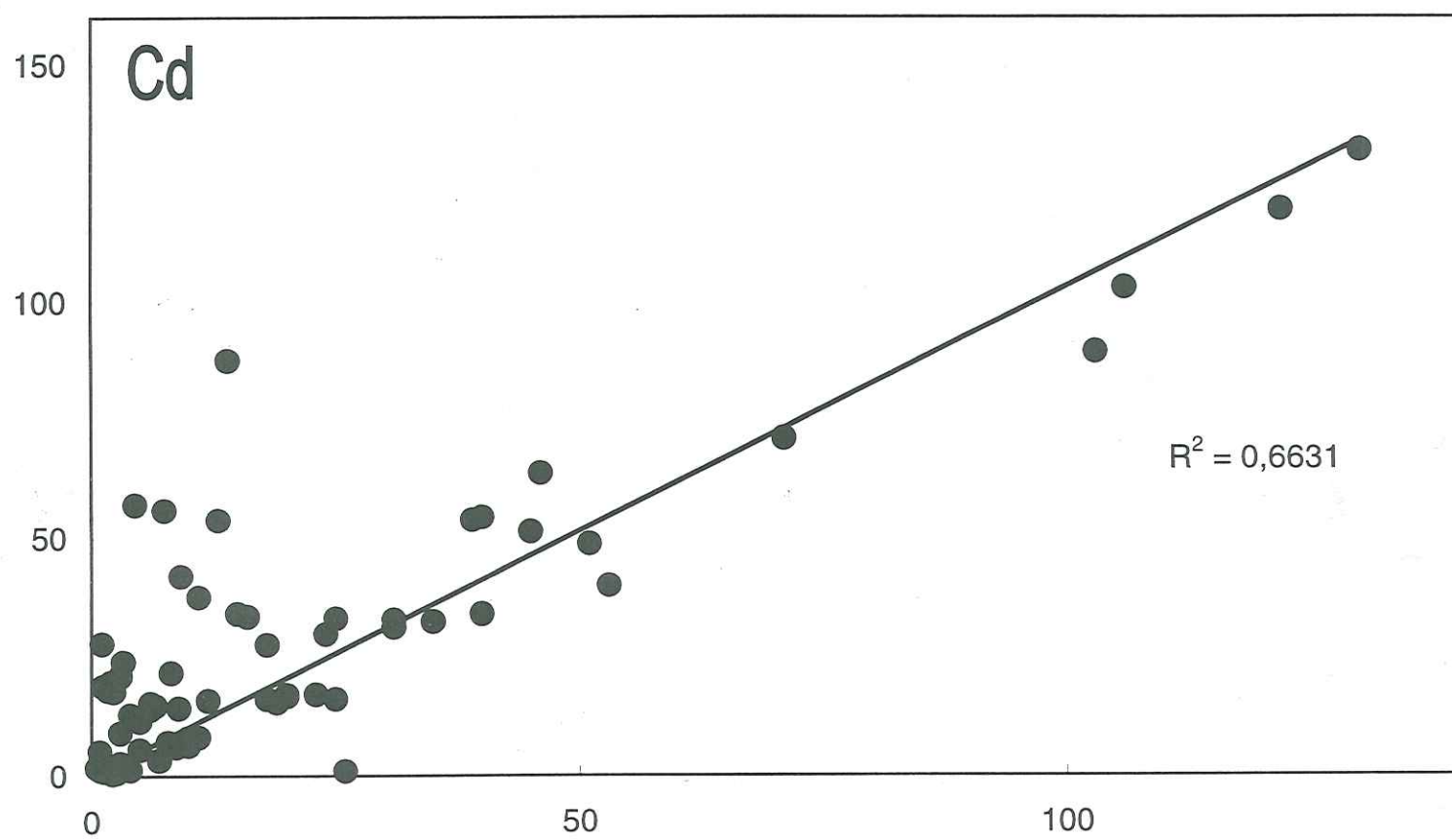
Intercomparaisons pour la mesure du zinc entre Grenoble et Venise



Intercomparaisons pour la mesure du cuivre entre Grenoble et Venise



Intercomparaisons pour la mesure du cadmium entre Grenoble et Venise



Colle Gnifetti

| | Cd | Co | | Cu | | Cr | | Pb | | Mo | | Ag | U | Zn | | Rh | | Pd | Sb | Pt | Au |
|------|--------|--------------|--------|--------|--------------|--------|--------|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | Venise | Grenobl e | Venise | Venise | Grenobl e | Venise | Venise | Grenobl e | Venise | Venise | Venise | Venise | Venise | Grenobl e | Venise | Venise | Venise | Venise | Venise | Venise | Venise |
| 1670 | 1,4 | 0,9 | 67 | 15 | 27 | 136 | 92 | 22 | 2,6 | 0,38 | 1,9 | 85 | 179 | 0,017 | 0,53 | 2,8 | 0,15 | 0,13 | | | |
| 1675 | 1,2 | 1,9 | 54 | 17 | 61 | 130 | 69 | 53 | 2,9 | 0,34 | 2,5 | 113 | 143 | 0,016 | 0,75 | 2,1 | 0,13 | 0,18 | | | |
| 1695 | 1,4 | 1,8 | 126 | 72 | 67 | 195 | 405 | 124 | 4,6 | 0,27 | 4,4 | 276 | 159 | 0,034 | 1,20 | 61,6 | 0,17 | 0,18 | | | |
| 1700 | 2,2 | 2,4 | 34 | 27 | 41 | 116 | 225 | 62 | 3,4 | 0,36 | 3,1 | 161 | 133 | 0,054 | 0,96 | 15,8 | 0,14 | 0,16 | | | |
| 1715 | 2,7 | 1,8 | 7 | 1 | 24 | 77 | 80 | 62 | 1,8 | 0,42 | 0,8 | 101 | 151 | 0,029 | 0,80 | 2,0 | 0,12 | 0,15 | | | |
| 1720 | 0,8 | 14,0 | 63 | 32 | 54 | 145 | 125 | 94 | 3,7 | 0,41 | 3,4 | 219 | 215 | 0,045 | 0,65 | 4,9 | 0,18 | 0,15 | | | |
| 1725 | 1,9 | 1,6 | 13 | 1 | 24 | 99 | 204 | 74 | 2,2 | 0,43 | 0,9 | 89 | 121 | 0,032 | 0,71 | 15,2 | 0,12 | 0,14 | | | |
| 1728 | 0,3 | 2,4 | 45 | 19 | 33 | 130 | 152 | 46 | 19,9 | 0,36 | 1,9 | 133 | 164 | 0,049 | 0,81 | 4,6 | 0,14 | 0,16 | | | |
| 1730 | 0,1 | 1,2 | 33 | 18 | 48 | 124 | 190 | 70 | 2,8 | 0,38 | 2,5 | 124 | 135 | 0,036 | 0,88 | 4,8 | 0,15 | 0,16 | | | |
| 1745 | | 0,9 | 30 | 6 | 24 | 109 | 41 | 12 | 2,3 | 0,44 | 1,2 | 52 | 38 | 0,019 | 0,84 | 0,9 | 0,18 | 0,16 | | | |
| 1750 | | 0,9 | 71 | 20 | 31 | 128 | 73 | 19 | 3,1 | 0,35 | 2,3 | 111 | 111 | 0,042 | 0,80 | 2,1 | 0,17 | 0,14 | | | |
| 1789 | 0,6 | 0,6 | 26 | 3 | 10 | 66 | 98 | 73 | 2,5 | 1,37 | 7,2 | 144 | 309 | 0,030 | 4,74 | 3,7 | 0,15 | 0,14 | | | |
| 1790 | 80,6 | 3,3 | 22 | 10 | 19 | 62 | 46 | 35 | 2,2 | 0,88 | 4,2 | 63 | 88 | 0,038 | 10,44 | 1,3 | 0,13 | 0,17 | | | |
| 1839 | 0,9 | 0,7 | 27 | 5 | 10 | 54 | 52 | 27 | 2,6 | 0,38 | 1,2 | 54 | 111 | 0,026 | 4,28 | 1,3 | 0,16 | 0,13 | | | |
| 1840 | 1,5 | 1,9 | 22 | 61 | 96 | 79 | 154 | 98 | 3,9 | 0,11 | 4,6 | 204 | 350 | 0,069 | 5,81 | 4,2 | 0,23 | 0,12 | | | |
| 1906 | | 16,0 | | | 205 | | | 934 | | | | | 610 | | | | | | | | |
| 1907 | | 8,0 | | | 41 | | | 307 | | | | | 420 | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------|-------|-------|------|-------|-------|-----|------|------|------|-------|------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|
| 1926 | 19,0 | | | 228 | | | 666 | | | 900 | | | | | | | | |
| 1927 | 43,1 | 32,0 | 56 | 400 | 276 | 142 | 881 | 1530 | 6,3 | 0,04 | 3,0 | 1705 | 2052 | 0,061 | 5,32 | 18,0 | 0,25 | 0,16 |
| 1945 | 37,6 | 28,0 | 53 | 256 | 365 | 142 | 1155 | 973 | 7,5 | 0,33 | 2,5 | 2365 | 2606 | 0,068 | 4,74 | 20,8 | 0,20 | 0,15 |
| 1946 | 9,7 | 10,0 | 30 | 137 | 127 | 114 | 741 | 645 | 3,9 | 0,05 | 2,0 | 1460 | 1986 | 0,043 | 3,95 | 16,8 | 0,19 | 0,11 |
| 1955 | 110,0 | 121,0 | 35 | 616 | 742 | 146 | 5728 | 9260 | 13,0 | 2,39 | 2,9 | 13361 | 14600 | 0,228 | 8,96 | 37,8 | 0,21 | 0,15 |
| 1956 | 13,4 | 14,0 | 27 | 55 | 51 | 83 | 566 | 748 | 4,0 | 0,23 | 1,5 | 641 | 886 | 0,043 | 1,02 | 10,1 | 0,15 | 0,10 |
| 1964 | 0,1 | 2,0 | 117 | 12250 | 11440 | 177 | 349 | 434 | 10,0 | 35,03 | 2,6 | 2102 | 3600 | 0,304 | 1,53 | 14,0 | 0,10 | 0,15 |
| 1965 | 12,9 | 6,0 | 1079 | 14570 | 11820 | 688 | 2871 | 3083 | 47,9 | 11,06 | 28,2 | 3604 | 11600 | 0,430 | 2,58 | 80,5 | 0,15 | 0,13 |
| 1973 | 111,9 | | 136 | 858 | | 428 | 4438 | | 19,1 | 3,13 | 1,9 | 4600 | | 0,122 | 3,77 | 20,5 | 0,28 | 0,10 |
| 1973 | 112,0 | | 170 | 986 | | 470 | 7631 | | 30,8 | 5,87 | 4,6 | 6492 | | 0,177 | 3,89 | 35,4 | 0,16 | 0,12 |
| 1974 | 25,9 | | 20 | 41 | | 151 | 1245 | | 5,3 | 0,78 | 0,8 | 445 | | 0,042 | 1,55 | 6,9 | 0,08 | 0,08 |
| 1975 | 19,5 | | 30 | 31 | | 152 | 1016 | | 5,1 | 0,56 | 0,8 | 283 | | 0,031 | 0,68 | 5,2 | 0,12 | 0,08 |
| 1975 | 70,2 | | 566 | 730 | | 770 | 2833 | | 26,4 | 1,60 | 23,0 | 6503 | | 0,178 | 3,93 | 44,2 | 0,32 | 0,13 |
| 1977 | 9,6 | | 33 | 36 | | 128 | 613 | | 3,1 | 0,01 | 1,5 | 331 | | 0,033 | 0,76 | 2,0 | 0,11 | 0,10 |
| 1980 | 125,9 | | 215 | 811 | | 691 | 7911 | | 32,4 | 5,64 | 5,8 | 7502 | | 0,253 | 6,43 | 78,0 | 0,18 | 0,10 |
| 1980 | 48,2 | | 83 | 166 | | 250 | 1476 | | 7,2 | 0,42 | 2,4 | 1336 | | 0,070 | 1,17 | 8,0 | 0,13 | 0,06 |
| 1981 | 247,6 | | 278 | 748 | | 889 | 3658 | | 33,6 | 1,53 | 10,8 | 5883 | | 0,302 | 16,87 | 75,2 | 0,34 | 0,16 |
| 1983 | 14,8 | | 192 | 225 | | 371 | 638 | | 16,7 | 0,76 | 9,5 | 1029 | | 0,159 | 1,87 | 7,1 | 0,37 | 0,08 |
| 1984 | 8,0 | | 34 | 80 | | 146 | 524 | | 3,6 | 0,18 | 0,3 | 1012 | | 0,015 | 1,23 | 2,9 | 0,18 | 0,11 |
| 1985 | 48,6 | | 129 | 605 | | 411 | 3953 | | 29,0 | 1,12 | 6,5 | 4309 | | 0,102 | 10,14 | 33,4 | 2,73 | 0,09 |
| 1985 | 21,0 | | 2 | 162 | | 207 | 1109 | | 8,7 | 0,00 | 3,0 | 2484 | | 0,061 | 0,86 | 10,4 | 0,17 | 0,09 |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|------|-------|-----|------|-----|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| 1986 | 11,7 | 64 | 121 | 220 | 825 | 6,2 | 0,16 | 1,6 | 1146 | 0,041 | 0,71 | 5,4 | 0,15 | 0,11 |
| 1987 | 29,9 | 30 | 239 | 186 | 1015 | 16,6 | 0,56 | 5,0 | 3251 | 0,062 | 1,46 | 12,5 | 0,12 | 0,10 |
| 1988 | 9,0 | 13 | 121 | 116 | 388 | 5,2 | 0,52 | 2,6 | 697 | 0,020 | 0,74 | 7,0 | 0,11 | 0,12 |
| 1989 | 52,3 | 187 | 1042 | 262 | 565 | 13,6 | 0,25 | 3,4 | 14057 | 0,082 | 2,25 | 28,0 | 0,13 | 0,13 |
| 1990 | 11,2 | 64 | 178 | 236 | 399 | 7,1 | 0,06 | 0,9 | 1635 | 0,038 | 3,94 | 18,1 | 2,11 | 0,12 |
| 1990 | 28,9 | 96 | 418 | 268 | 1093 | 15,9 | 0,07 | 1,7 | 4509 | 0,045 | 1,94 | 35,4 | 0,19 | 0,12 |
| 1991 | 16,7 | 112 | 207 | 302 | 878 | 9,5 | 0,52 | 2,3 | 1278 | 0,067 | 1,62 | 22,0 | 0,13 | 0,10 |
| 1991 | 79,1 | 450 | 1074 | 919 | 2431 | 49,6 | 2,45 | 19,6 | 6321 | 0,265 | 5,36 | 102,7 | 0,26 | 0,20 |
| 1992 | 37,8 | 215 | 511 | 387 | 1193 | 18,2 | 0,91 | 8,8 | 3504 | 0,077 | 2,56 | 47,4 | 0,22 | 0,14 |
| 1993 | 7,5 | 1 | 22 | 153 | 262 | 5,9 | 0,81 | 2,0 | 205 | 0,024 | 1,28 | 8,5 | 0,22 | 0,17 |
| 1993 | 270,6 | 557 | 5986 | 622 | 2521 | 66,0 | 0,38 | 3,3 | 38225 | 0,283 | 14,51 | 688,6 | 0,33 | 0,30 |
| 1994 | 15,2 | 19 | 248 | 146 | 231 | 7,1 | 0,77 | 0,2 | 2612 | 0,037 | 1,51 | 17,1 | 0,56 | 0,18 |
| 1994 | 63,5 | 55 | 627 | 229 | 1481 | 26,2 | 1,10 | 0,5 | 7353 | 0,136 | 3,99 | 59,3 | 0,73 | 0,23 |

